PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 6. 15. März 1909. Redaktionsschluß für No. 7 am 22. März 1909. 10. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. S. 185.

J. Weiß, Über das Plancksche Strahlungsgesetz. S. 193.

M. Planck, Zur kinetischen Gastheorie. S. 195.

F. Cohen, Zur statistischen Physik. S. 196.

G. Costanzo, Elektrische Zerstreuung in der atmosphärischen Luft auf dem Mittelländischen Meere. S. 197.

A. Montel, Gerichtete drahtlose Telegraphie und Wirkung der Erde. S. 199.

F. Conrat, Über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt. S. 202.

H. Goldschmidt, Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen gasförmigen Systemen. S. 206.

H. Schlesinger, Die spezifischen Wärmen von Lösungen. I. S. 210.

Besprechungen:

G. Kümmel, Photochemie. S. 215.

Berichtigung. S. 216.

Tagesereignisse.

P. Lenard, Ein radiologisches Institut in Heidelberg. S. 216.

Personalien. S. 216.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.

Von A. Einstein.

In der letzten Zeit sind in dieser Zeitschrift von den Herren H. A. Lorentz[1]), Jeans[2]) und Ritz[3]) Meinungsäußerungen erschienen, die geeignet sind, den heutigen Stand dieses ungemein wichtigen Problems erkennen zu lassen. In der Meinung, daß es von Vorteil sei, wenn alle, die über diese Sache ernsthaft nachgedacht haben, ihre Ansichten mitteilen, auch wenn sie zu endgültigem Resultat nicht haben vordringen können, teile ich das Folgende mit.

1. Die einfachste Form, in der wir die bisher erkannten Gesetzmäßigkeiten der Elektrodynamik ausdrücken können, ist durch die Maxwell-Lorentzschen partiellen Differentialgleichungen gegeben. Diejenigen Formen, in denen retardierte Funktionen vorkommen, sehe ich, im Gegensatz zu Herrn Ritz[3]), nur als mathematische Hilfsformen an. Ich sehe mich dazu in erster Linie dadurch gezwungen, daß jene Formen das Energieprinzip nicht in sich schließen, indem ich glaube, daß wir an der strengen Gültigkeit des Energieprinzips so lange festhalten sollen, bis wir gewichtige Gründe gefunden haben, auf diesen Leitstern zu verzichten. Es ist ja gewiß richtig, daß die Maxwellschen Gleichungen für den leeren Raum, für sich allein genommen, gar nichts aussagen, daß sie nur eine Zwischenkonstruktion darstellen; genau das gleiche läßt sich ja bekanntlich auch von den Newtonschen Bewegungsgleichungen sagen, sowie von jeder Theorie, die noch der Ergänzung durch andere Theorien bedarf, um ein Bild für einen Komplex von Erscheinungen liefern zu können. Was die Maxwell-Lorentzschen Differentialgleichungen gegenüber Formen, welche retardierte Funktionen enthalten, auszeichnet, das ist der Umstand, daß sie für jeden Augenblick, und zwar relativ zu jedem unbeschleunigten Koordinatensystem, einen Ausdruck für die Energie und für die Bewegungsgröße des betrachteten Systems liefern. Bei einer Theorie, die mit retardierten Kräften operiert, kann man den Momentanzustand eines Systems überhaupt nicht beschreiben, ohne für diese Beschreibung frühere Zustände des Systems zu benützen. Hat z. B. eine Lichtquelle A einen Lichtkomplex gegen den Schirm B hin abgesandt, dieser den Schirm B aber noch nicht erreicht, so ist nach den mit retardierten Kräften operierenden Theorien der Lichtkomplex durch nichts repräsentiert als durch die Vorgänge, welche bei der vorhergegangenen Emission im aussendenden Körper stattgefunden haben. Energie und die Bewegungsgröße müssen dann — wenn man auf diese Größen nicht überhaupt verzichten will — als Zeitintegrale dargestellt werden.

Herr Ritz behauptet nun zwar, daß wir durch die Erfahrung dazu gezwungen seien, die Differentialgleichungen zu verlassen und die retardierten Potentiale einzuführen. Indessen scheint mir seine Begründung nicht stichhaltig zu sein.

Setzt man mit Ritz:

$$f_1 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x', y', z', t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, dx', dy', dz'$$

und

1) H. A. Lorentz, diese Zeitschr. **9**, 562—563, 1908.
2) J. H. Jeans, diese Zeitschr. **9**, 853—855, 1908.
3) W. Ritz, diese Zeitschr. **9**, 903—907, 1908.

$$f_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x', y', z', t + \frac{r}{c}\right)}{r}\, dx', dy', dz,$$

so ist sowohl f_1 wie f_2 eine Lösung der Gleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = \varphi(x\, y\, z\, t),$$

es ist also auch

$$f_3 = a_1 f_1 + a_2 f_2$$

eine Lösung, wenn $a_1 + a_2 = 1$. Es ist aber nicht richtig, daß die Lösung f_3 eine allgemeinere Lösung ist als f_1, und daß man die Theorie spezialisiert, indem man $a_1 = 1$, $a_2 = 0$ setzt. Setzt man

$$f(x, y, z, t) = f_1,$$

so kommt dies darauf hinaus, daß man die elektromagnetische Wirkung im Punkte x, y, z berechnet aus denjenigen Bewegungen und Konfigurationen der elektrischen Mengen, welche vor dem Augenblick t stattgefunden haben. Setzt man

$$f(x, y, z, t) = f_2,$$

so benützt man zur Bestimmung jener elektromagnetischen Wirkung diejenigen Bewegungen und Konfigurationen, welche nach dem Augenblick t stattfinden.

Im ersteren Fall berechnet man das elektromagnetische Feld aus der Gesamtheit der es erzeugenden, im zweiten Fall aus der Gesamtheit der es absorbierenden Vorgänge. Wenn der ganze Vorgang in einem allseitig begrenzten (endlichen) Raume vor sich geht, kann man ihn ebensowohl in der Form

$$f = f_1$$

wie in der Form

$$f = f_2$$

darstellen. Wenn nun ein vom Endlichen ins Unendliche emittiertes Feld betrachtet wird, kann man naturgemäß nur die Form

$$f = f_1$$

anwenden, weil eben die Gesamtheit der absorbierenden Vorgänge nicht in Betracht gezogen wird. Aber es handelt sich hier um ein irreführendes Paradoxon des Unendlichen. Es lassen sich stets beide Darstellungsweisen anwenden, wie entfernt man sich auch die absorbierenden Körper denken mag. Man kann also nicht schließen, daß die Lösung $f = f_1$ spezieller sei, als die Lösung $a_1 f_1 + a_2 f_2$, wobei $a_1 + a_2 = 1$.

Daß ein Körper nicht „Energie aus dem Unendlichen empfängt, ohne daß irgend ein anderer Körper ein entsprechendes Quantum Energie verliert", kann nach meiner Meinung ebenfalls nicht als Argument angeführt werden. Zunächst können wir, wenn wir bei der Erfahrung bleiben wollen, nicht vom Unendlichen reden, sondern nur von Räumen, die außerhalb des betrachteten Raumes liegen. Ferner aber kann aus der Nichtbeobachtbarkeit eines derartigen Vorgangs eine Nichtumkehrbarkeit der elektromagnetischen Elementarvorgänge ebensowenig geschlossen werden, als eine Nichtumkehrbarkeit der elementaren Bewegungsvorgänge der Atome aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gefolgert werden darf.

2. Man kann der Jeansschen Auffassung entgegenhalten, daß es vielleicht unzulässig sei, die allgemeinen Ergebnisse der statistischen Mechanik auf mit Strahlung gefüllte Hohlräume anzuwenden. Indessen kann man auch auf folgendem Wege zu dem von Jeans gefolgerten Gesetz gelangen[1]).

Ein Ion, welches um eine Gleichgewichtslage in Richtung der X-Achse zu oszillieren vermag, emittiert und absorbiert nach der Maxwellschen Theorie nur dann im Mittel gleiche Mengen Strahlung pro Zeiteinheit, wenn zwischen der mittleren Schwingungsenergie $\overline{E}_\nu$ und der Energiedichte der Strahlung ϱ_ν bei der Eigenfrequenz ν des Oszillators die Beziehung

$$\overline{E}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\varrho_\nu, \qquad (I)$$

besteht, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wenn das oszillierende Ion auch mit Gasmolekülen (oder überhaupt mit einem mittels der Molekulartheorie darstellbaren System) in Wechselwirkung zu treten vermag, so muß nach der statistischen Theorie der Wärme notwendig

$$\overline{E}_\nu = \frac{RT}{N} \qquad (II)$$

sein (R = Konstante der Gasgleichung, N = Zahl der Atome in einem Grammatome, T = absolute Temperatur), wenn im Mittel keine Energie vom Gas durch den Oszillator auf den Strahlungsraum übertragen wird[2]).

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 T, \qquad (III)$$

also genau das auch von den Herren Jeans und H. A. Lorentz gefundene Gesetz[3]).

3. Daran, daß unsere heutigen theoretischen Ansichten zu dem von Herrn Jeans vertretenen Gesetz mit Notwendigkeit führen, ist nach meiner Meinung nicht zu zweifeln. Aber als

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 133—136, 1905.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1, 99, 1900. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. III. Kapitel.

3) Es sei ausdrücklich bemerkt, daß diese Gleichung eine unabweisbare Konsequenz der statistischen Theorie der Wärme ist. Der im soeben zitierten Planckschen Buche auf S. 178 enthaltene Versuch, die Allgemeingültigkeit der Gleichung II in Frage zu stellen, beruht — wie mir scheint — nur auf einer Lücke in Boltzmanns Betrachtungen, welche unterdessen durch die Gibbsschen Untersuchungen ausgefüllt wurde.

nicht viel weniger sicher erwiesen können wir es ansehen, daß die Formel (III) nicht mit den Tatsachen vereinbar ist. Warum senden denn die festen Körper nur von einer gewissen, ziemlich scharf ausgesprochenen Temperatur an sichtbares Licht aus? Warum wimmelt es nicht überall von ultravioletten Strahlen, wenn doch beständig solche bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt werden? Wie ist es möglich, höchst empfindliche photographische Platten lange Zeit in Kassetten aufzubewahren, wenn diese beständig kurzwellige Strahlen erzeugen? Bezüglich weiterer Argumente verweise ich auf § 166 des mehrfach zitierten Planckschen Werkes. Wir werden also wohl sagen müssen, daß uns die Erfahrung dazu zwingt, entweder die von der elektromagnetischen Theorie geforderte Gleichung (I) oder die von der statistischen Mechanik geforderte Gleichung (II) oder endlich beide Gleichungen zu verwerfen.

4. Wir müssen uns fragen, in welcher Beziehung steht die Plancksche Strahlungstheorie zu der unter 2. angedeuteten, auf unseren gegenwärtig anerkannten theoretischen Grundlagen ruhenden Theorie? Die Antwort auf diese Frage wird nach meiner Meinung dadurch erschwert, daß der Planckschen Darstellung seiner eigenen Theorie eine gewisse logische Unvollkommenheit anhaftet. Ich will im folgenden dies kurz auseinander zu setzen versuchen.

a) Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Nichtumkehrbarkeit der Naturvorgänge nur eine scheinbare ist, und daß der nichtumkehrbare Vorgang in einem Übergang zu einem wahrscheinlicheren Zustand bestehe, so muß man zunächst eine Definition der Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes geben. Die einzige solche Definition, die nach meiner Meinung in Betracht kommen kann, wäre die folgende:

Es seien $A_1, A_2 \cdots\cdots A_l$ alle Zustände, welche ein nach außen abgeschlossenes System bei bestimmtem Energieinhalt anzunehmen vermag, bzw. genauer gesagt, alle Zustände, welche wir an einem solchen System mit gewissen Hilfsmitteln zu unterscheiden vermögen. Nach der klassischen Theorie nimmt das System nach einer bestimmten Zeit einen bestimmten dieser Zustände (z. B. A_l) an, und verharrt darauf in diesem Zustand (thermodynamisches Gleichgewicht). Nach der statistischen Theorie nimmt aber das System in unregelmäßiger Folge alle Zustände $A_1 \ldots A_l$ immer wieder an[1]). Beobachtet man das System eine sehr lange Zeit Θ hindurch, so wird es einen gewissen Teil τ, dieser Zeit geben, so daß das System während τ, und zwar nur während τ, den Zustand A, inne hat. Es wird $\frac{\tau}{\Theta}$ einen bestimmten Grenzwert besitzen, den wir die Wahrscheinlichkeit W des betreffenden Zustandes A, nennen.

Ausgehend von dieser Definition kann man zeigen, daß für die Entropie S die Gleichung bestehen muß

$$S = \frac{R}{N} \lg W + \text{konst},$$

wobei die Konstante für alle Zustände gleicher Energie dieselbe ist.

b) Weder Herr Boltzmann noch Herr Planck haben eine Definition von W gegeben.

Sie setzen rein formal W = Anzahl der Komplexionen des betrachteten Zustandes.

Verlangt man nun, daß diese Komplexionen gleich wahrscheinlich sein sollen, wobei man die Wahrscheinlichkeit der Komplexion analog definiert, wie wir unter a) die Wahrscheinlichkeit des Zustandes definiert haben, so gelangt man genau zu der unter a) gegebenen Definition der Zustandswahrscheinlichkeit; man hat nur das logisch unnötige Element Komplexion in der Definition mit verwendet.

Obwohl nun die angegebene Beziehung zwischen S und W nur gilt, wenn die Komplexionswahrscheinlichkeit in der angegebenen oder in gleichbedeutender Weise definiert wird, hat weder Herr Boltzmann noch Herr Planck die Komplexionswahrscheinlichkeit definiert. Aber Herr Boltzmann hatte doch klar erkannt, daß das von ihm gewählte molekulartheoretische Bild ihm die von ihm getroffene Wahl der Komplexionen in ganz bestimmter Weise vorschrieb; er hat dies in seiner in den Wiener Sitzungsberichten des Jahres 1877 erschienenen Arbeit „Über die Beziehung ....." auf S. 404 und 405 dargelegt[1]). Auch bei der Resonatorentheorie der Strahlung wäre Herr Planck in der Wahl der Komplexionen nicht frei gewesen. Er hätte das Gleichungspaar

$$S = \frac{R}{N} \lg W$$

und

$$W = \text{Zahl der Komplexionen}$$

nur ansetzen dürfen, wenn er die Bedingung hinzugefügt hätte, daß die Komplexionen so gewählt werden müssen, daß sie in dem von ihm gewählten theoretischen Bilde auf Grund statistischer Betrachtungen als gleich wahrscheinlich befunden werden. Er wäre auf diesem Wege zu der von Jeans verteidigten Formel gelangt. So sehr sich jeder Physiker darüber freuen muß, daß sich Herr Planck in so glücklicher Weise über diese Forderung hinweg-

1) Daß diese letztere Auffassung die allein haltbare ist, geht unmittelbar aus den Eigenschaften der Brownschen Bewegung hervor.

1) Vgl. auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1. Bd., S. 40, Zeile 9—23.

setze, so wenig wäre es angebracht, zu vergessen, daß die Planckschе Strahlungsformel mit der theoretischen Grundlage, von welcher Herr Planck ausgegangen ist, unvereinbar ist.

5. Es ist einfach zu sehen, in welcher Weise die Grundlagen der Planckschen Theorie abgeändert werden können, damit die Planckschе Strahlungsformel wirklich als Konsequenz der theoretischen Grundlagen resultiert. Ich gebe hier nicht die betreffenden Ableitungen, sondern verweise nur auf meine diesbezüglichen Abhandlungen[1]). Das Resultat ist folgendes: Man gelangt zur Planckschen Strahlungsformel, wenn man

1. an der von Planck aus der Maxwellschen Theorie hergeleiteten Gleichung (I) zwischen Resonatorenergie und Strahlungsdichte festhält[2]),
2. die statistische Theorie der Wärme durch folgende Annahme modifiziert: Ein Gebilde, welches mit der Frequenz ν Schwingungen auszuführen vermag, und welches dadurch, daß es eine elektrische Ladung besitzt, Strahlungsenergie in Energie der Materie und umgekehrt zu verwandeln vermag, vermag nicht Schwingungszustände jeder beliebigen Energie anzunehmen, sondern nur solche Schwingungszustände, deren Energie ein Vielfaches von $h \cdot \nu$ ist. h ist dabei die von Planck so benannte, in seiner Strahlungsgleichung auftretende Konstante.

6. Da die soeben mitgeteilte Modifikation der Grundlagen der Planckschen Theorie zu sehr tiefgreifenden Änderungen unserer physikalischen Theorien mit Notwendigkeit hinführt, ist es sehr wichtig, möglichst einfache, voneinander unabhängige Interpretationen der Planckschen Strahlungsformel sowie überhaupt des Strahlungsgesetzes, soweit dasselbe als bekannt vorausgesetzt werden darf, aufzusuchen. Zwei diesbezügliche Betrachtungen, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnen, seien im folgenden kurz mitgeteilt.

Die Gleichung $S = \frac{R}{N} \lg W$ wurde bisher hauptsächlich derart angewendet, daß man auf Grund einer mehr oder weniger vollständigen Theorie die Größe W und aus dieser die Entropie berechnete. Man kann diese Gleichung aber auch umgekehrt dazu benutzen, um aus den mit Hilfe der Erfahrung ermittelten Entropiewerten S, die statistische Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände A, eines nach außen abgeschlossenen Systems zu ermitteln. Eine Theorie, welche andere als die so ermittelten Werte für die Zustandswahrscheinlichkeit liefert, ist offenbar zu verwerfen.

Eine Betrachtung der angedeuteten Art zur Ermittlung gewisser statistischer Eigenschaften von in einen Hohlraum eingeschlossener Wärmestrahlung habe ich bereits in einer früheren Arbeit[1]) durchgeführt, in der ich die Theorie der Lichtquanten zuerst darlegte. Da ich aber damals von der nur in der Grenze (für kleine Werte von $\frac{\nu}{T}$) gültigen Wienschen Strahlungsformel ausging, will ich hier eine ähnliche Betrachtung angeben, welche eine einfache Deutung des Inhalts der Planckschen Strahlungsformel liefert.

Es seien V und v zwei miteinander kommunizierende Räume, die durch diffus vollkommen reflektierende Wände begrenzt seien. In diese Räume sei Wärmestrahlung vom Frequenzbereich $d\nu$ eingeschlossen. H sei die momentan in V, η die momentan in v befindliche Strahlungsenergie. Nach einiger Zeit gilt dann mit gewisser Annäherung dauernd die Proportion $H_0 : \eta_0 = V : v$. In einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt wird η von η_0 abweichen nach einem statistischen Gesetz, das sich aus der Beziehung zwischen S und W unmittelbar ergibt, indem man zu den Differentialen übergeht

$$dW = \text{konst}\, e^{\frac{N}{R} \cdot S} \, d\eta .$$

Bezeichnet man mit Σ bzw. σ die Entropie der in den beiden Räumen befindlichen Strahlung und setzt man $\eta = \eta_0 + \varepsilon$, so hat man

$$d\eta = d\varepsilon$$

und

$$S = \Sigma + \sigma = \Sigma_0 + \sigma_0 + \left\{\frac{d(\Sigma+\sigma)}{d\varepsilon}\right\}_0 \varepsilon + \frac{1}{2}\left\{\frac{d^2(\Sigma+\sigma)}{d\varepsilon^2}\right\}_0 \varepsilon^2 \ldots .$$

Die letztere Gleichung geht wegen

$$\left\{\frac{d(\Sigma+\sigma)}{d\varepsilon}\right\}_0 = 0 ,$$

wenn man annimmt, daß V sehr groß ist gegen v, über in

$$S = \text{konst} + \frac{1}{2}\left\{\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right\}_0 \varepsilon^2 + \cdots\cdots$$

Begnügt man sich mit dem ersten nicht verschwindenden Glied der Entwicklung, was einen um so kleineren Fehler bedingt, je größer v, gegenüber dem Kubus der Strahlungswellenlänge ist, so erhält man

$$dW = \text{konst} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{N}{R}\left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right)_0 \varepsilon^2} \cdot d\varepsilon .$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **20**, 1906 und Ann. d. Phys (4) **22**, 1907, § 1.

2) Es kommt dies darauf hinaus, daß man annimmt, daß die elektromagnetische Theorie der Strahlung wenigstens richtige zeitliche Mittelwerte liefert. Daran läßt sich aber angesichts der Brauchbarkeit der Theorie in der Optik kaum zweifeln.

1) Ann. d. Phys. (4) **17**, 132—148, 1905.

Für den Mittelwert ε^2 des Quadrates der Energieschwankung der in v befindlichen Strahlung erhält man daraus

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{\frac{N}{R}\left\{\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right\}_0}.$$

Ist die Strahlungsformel bekannt, so kann man σ aus derselben berechnen[1]). Betrachtet man als Ausdruck der Erfahrung die Plancksche Strahlungsformel, so erhält man nach einfacher Rechnung

$$\varepsilon^2 = \frac{R}{Nk}\left\{h\nu\eta_0 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu}\cdot\frac{\eta_0^2}{v}\right\}.$$

Wir haben so einen leicht zu interpretierenden Ausdruck für die mittlere Größe der Schwankungen der in v befindlichen Strahlungsenergie erlangt. Wir wollen nun zeigen, daß die jetzige Theorie der Strahlung mit diesem Resultat unvereinbar ist.

Nach der jetzigen Theorie rühren die Schwankungen lediglich daher, daß die unendlich vielen, den Raum durchsetzenden Strahlen, welche die Strahlung von v konstituieren, miteinander interferieren und so einen Wert der Momentanenergie liefern, der bald größer, bald kleiner ist, als die Summe der Energie, welche die einzelnen Strahlen liefern würden, wenn sie gar nicht miteinander interferierten. Man könnte so die Größe $\overline{\varepsilon^2}$ durch eine mathematisch etwas komplizierte Betrachtung exakt ermitteln. Wir begnügen uns hier mit einer einfachen Dimensionalbetrachtung. Es müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Größe der mittleren Schwankung hängt nur von λ (Wellenlänge), $d\lambda$, σ und v ab, wobei σ die auf Wellenlängen bezogene Strahlungsdichte bedeutet ($\sigma d\lambda = \varrho dv$).

2. Da sich die Strahlenenergien benachbarter Wellenlängenbereiche und Volumina[2]) einfach addieren, und die betreffenden Schwankungen voneinander unabhängig sind, muß $\overline{\varepsilon^2}$ bei bestimmtem λ und ϱ den Größen $d\lambda$ und v proportional sein.

3. $\overline{\varepsilon^2}$ hat die Dimension des Quadrates einer Energie.

Dadurch ist der Ausdruck für $\overline{\varepsilon^2}$ bis auf einen Zahlenfaktor (von der Größenordnung 1) vollkommen bestimmt. Man gelangt auf diese Weise zum Ausdruck $\sigma^2\lambda^4 v\, d\lambda$, der bei Einführung der oben benützten Variabeln in den zweiten Term der vorhin für $\overline{\varepsilon^2}$ entwickelten Formel übergeht. Diesen zweiten Term aber hätten wir allein für $\overline{\varepsilon^2}$ erhalten, wenn wir von der Jeansschen Formel ausgegangen wären. Man hätte dann noch $\frac{R}{Nk}$ gleich einer Konstanten von der Größenordnung 1 zu setzen, was der Planckschen Bestimmung des Elementarquantums entspricht[1]). Das erste Glied des obigen Ausdrucks für $\overline{\varepsilon^2}$, das bei der sichtbaren Strahlung, die uns allenthalben umgibt, einen weitaus größeren Beitrag liefert als das zweite, ist also mit der jetzigen Theorie nicht vereinbar.

Setzt man mit Planck $\frac{R}{Nk} = 1$, so würde das erste Glied, wenn es allein vorhanden wäre, eine solche Schwankung der Strahlungsenergie liefern, wie wenn die Strahlung aus voneinander unabhängig beweglichen, punktförmigen Quanten von der Energie $h\nu$ bestünde. Es läßt sich dies durch eine einfache Rechnung zeigen. Es sei ausdrücklich daran erinnert, daß das erste Glied einen um so größeren Beitrag zur mittleren prozentischen Energieschwankung

$$\left(\sqrt{\frac{\overline{\varepsilon^2}}{\eta_0^2}}\right)$$

liefert, je kleiner die Energie η_0 ist, und daß die Größe dieser vom ersten Glied gelieferten prozentischen Schwankung davon unabhängig ist, über einen wie großen Raum v die Strahlung verteilt ist; ich erwähne dies, um zu zeigen, wie grundverschieden die tatsächlichen statistischen Eigenschaften der Strahlung sind von denjenigen, welche wir nach unserer jetzigen Theorie, die sich auf lineare, homogene Differentialgleichungen stützt, erwarten sollten.

7. Im vorigen haben wir die Schwankungen der Energieverteilung berechnet, um Aufschlüsse über die Natur der Wärmestrahlung zu erhalten. Im folgenden soll kurz gezeigt werden, wie man durch Berechnen der Schwankungen des Strahlungsdruckes (also von Schwankungen der Bewegungsgröße) zu ganz entsprechenden Resultaten gelangen kann.

Es befinde sich in einem allseitig von Materie von der absoluten Temperatur T umgebenen Hohlraum ein in Richtung senkrecht zu seiner Normalen frei beweglicher Spiegel[2]). Denken wir uns diesen von Anfang an mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt, so wird infolge dieser Bewegung an seiner Vorderseite mehr Strahlung reflektiert, als an seiner Rückseite; es ist daher der auf seiner Vorderseite wirkende Strahlungsdruck größer als der auf die Rückseite wirkende. Es wird also auf den Spiegel infolge seiner Bewegung relativ zur

1) Vgl. z. B. das mehrfach zitierte Plancksche Werk Gleichung (230).

2) Natürlich nur, wenn diese genügend groß sind.

1) Bei Durchführung der oben angedeuteten Interferenzbetrachtung würde man wohl $\frac{R}{Nk} = 1$ erhalten.

2) Die Bewegungen des Spiegels, von denen hier die Rede ist, sind der sogenannten Brownschen Bewegung suspendierter Teilchen durchaus analog.

Hohlraumstrahlung eine der Reibung vergleichbare Kraft wirken, welche nach und nach die Bewegungsgröße des Spiegels aufzehren müßte, wenn nicht andererseits eine bewegende Ursache bestünde, welche die durch jene Reibungskraft verlorene Bewegungsgröße im Mittel gerade ersetzte. Den im vorigen studierten unregelmäßigen Schwankungen der Energie eines Strahlungsraumes entsprechen nämlich auch unregelmäßige Schwankungen der Bewegungsgröße bzw. unregelmäßige Schwankungen der von der Strahlung auf den Spiegel ausgeübten Druckkräfte, die den Spiegel in Bewegung versetzen müßten, auch wenn er anfänglich ruhte. Die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit des Spiegels ist nun aus der Entropie-Wahrscheinlichkeitsbeziehung, das Gesetz der obengenannten Reibungskräfte aus dem als bekannt angenommenen Strahlungsgesetz zu ermitteln. Aus diesen beiden Resultaten berechnet man dann die Wirkung der Druckschwankungen und ist in der Lage, aus diesen wieder Schlüsse in betreff der Konstitution der Strahlung oder — genauer gesprochen — in betreff der Elementarvorgänge der Reflexion der Strahlung am Spiegel zu ziehen.

Es sei mit v die Geschwindigkeit des Spiegels zur Zeit t bezeichnet. Infolge der obenerwähnten Reibungskraft nimmt im darauf folgenden Zeitteilchen τ diese Geschwindigkeit um $\frac{P v \tau}{m}$ ab, wenn mit m die Masse des Spiegels, mit P die verzögernde Kraft bezeichnet wird, welche der Einheit der Geschwindigkeit des Spiegels entspricht. Wir bezeichnen ferner mit Δ diejenige Geschwindigkeitsänderung des Spiegels während τ, welche den unregelmäßigen Schwankungen des Strahlungsdruckes entsprechen. Die Geschwindigkeit des Spiegels zur Zeit $t+\tau$ ist

$$v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta .$$

Als Bedingung dafür, daß v im Mittel, während τ ungeändert bleibt, erhalten wir

$$\overline{\left(v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta\right)} = v^2$$

oder, indem man relativ unendlich kleines wegläßt und berücksichtigt, daß der Mittelwert von $v\Delta$ offenbar verschwindet:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2P\tau}{m} \overline{v^2} .$$

In dieser Gleichung läßt sich zunächst $\overline{v^2}$ mittels der aus der Entropie-Wahrscheinlichkeitsgleichung ableitbaren Gleichung

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N}$$

ersetzen. Bevor wir ferner den Wert der Reibungskonstante P angeben, spezialisieren wir das behandelte Problem durch die Annahme, daß der Spiegel Strahlung von dem bestimmten Frequenzbereich (zwischen ν und $\nu + d\nu$) vollkommen reflektiere, für Strahlung anderer Frequenz aber vollkommen durchlässig sei. Durch eine Rechnung, welche ich hier der Kürze halber nicht angebe, erhält man durch eine rein elektrodynamische Untersuchung, die für jede beliebige Strahlungsverteilung gültige Gleichung

$$P = \frac{3}{2c} \left[\varrho - \frac{1}{3} \nu \frac{d\varrho}{d\nu}\right] d\nu f ,$$

falls man mit ϱ wieder die Strahlungsdichte bei der Frequenz ν, mit f die Fläche des Spiegels bezeichnet. Durch Einsetzen der für $\overline{v^2}$ und P ermittelten Werte erhält man

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{3}{c} \left[\varrho - \frac{1}{3} \nu \frac{d\varrho}{d\nu}\right] d\nu f .$$

Indem wir unter Benutzung der Planckschen Strahlungsformel diesen Ausdruck umformen, erhalten wir

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{1}{c} \left[h\varrho\nu + \frac{c^3}{8\pi} \frac{\varrho^2}{\nu^2}\right] d\nu f .$$

Die nahe Verwandtschaft dieser Beziehung mit der im vorigen Abschnitt für die Energieschwankung $(\overline{\varepsilon^2})$ abgeleiteten ist unmittelbar zu sehen [1]), und man kann an sie genau entsprechende Betrachtungen anknüpfen wie an jene. Wieder müßte sich nach der jetzigen Theorie der Ausdruck auf das zweite Glied reduzieren (Schwankung durch Interferenz). Wäre das erste Glied allein vorhanden, so ließen sich die Schwankungen des Strahlungsdruckes vollständig erklären durch die Annahme, daß die Strahlung aus voneinander unabhängig beweglichen, wenig ausgedehnten Komplexen von der Energie $h\nu$ bestehe. Auch hier besagt die Formel, daß nach der Planckschen Formel die Wirkungen der beiden genannten Schwankungsursachen sich verhalten wie Schwankungen (Fehler), welche voneinander unabhängigen Ursachen entspringen (additive Verknüpfung der Terme, aus denen sich das Schwankungsquadrat zusammensetzt).

8. Aus den letzten beiden Betrachtungen geht nach meiner Meinung unwiderlegbar hervor, daß die Konstitution der Strahlung eine andere sein muß, als wir gegenwärtig meinen. Unsere gegenwärtige Theorie liefert zwar, wie die treffliche Übereinstimmung von Theorie und Experiment in der Optik beweist, die

1) Man kann jene in der Form schreiben (wobei $\frac{R}{Nk} = 1$ gesetzt ist:

$$\overline{\varepsilon^2} = \left\{h\varrho\nu + \frac{c^3\varrho^2}{8\pi\nu^2}\right\} v\, d\nu .$$

allein direkt wahrnehmbaren zeitlichen Mittelwerte in richtiger Weise, führt aber mit Notwendigkeit zu mit der Erfahrung unvereinbaren Gesetzen über die thermischen Eigenschaften der Strahlung, sobald man nur an der Entropie-Wahrscheinlichkeit-Beziehung festhält. Die Abweichung der Erscheinungen von der Theorie tritt desto stärker hervor, je größer ν und je kleiner ϱ ist. Es sind bei kleinem ϱ die zeitlichen Schwankungen der Strahlungsenergie eines bestimmten Raumes bzw. der Druckkraft der Strahlung auf eine bestimmte Fläche viel größer als unsere jetzige Theorie erwarten läßt.

Wir haben gesehen, daß das Plancksche Strahlungsgesetz sich begreifen läßt unter Heranziehung der Annahme, daß Oszillationsenergie von der Frequenz ν nur auftreten kann in Quanten von der Größe $h\nu$. Es genügt nach dem Vorigen nicht die Annahme, daß Strahlung nur in Quanten von dieser Größe emittiert und absorbiert werden könne, daß es sich also lediglich um eine Eigenschaft der emittierenden bzw. absorbierenden Materie handle; die Betrachtungen 6 und 7 zeigen, daß auch die Schwankungen in der räumlichen Verteilung der Strahlung und diejenigen des Strahlungsdruckes derart erfolgen, wie wenn die Strahlung aus Quanten von der angegebenen Größe bestünden. Es kann nun zwar nicht behauptet werden, daß die Quantentheorie aus dem Planckschen Strahlungsgesetze als Konsequenz folge, und daß andere Interpretationen ausgeschlossen seien. Man kann aber wohl behaupten, daß die Quantentheorie die einfachste Interpretation der Planckschen Formel liefert.

Es ist hervorzuheben, daß die angegebenen Überlegungen im wesentlichen keineswegs ihren Wert verlieren würden, falls sich die Plancksche Formel noch als ungültig erweisen sollte; gerade der von der Erfahrung genügend bestätigte Teil der Planckschen Formel (das für große $\frac{\nu}{T}$ in der Grenze gültige Wiensche Strahlungsgesetz) ist es, welcher zur Lichtquantentheorie führt.

9. Die experimentelle Erforschung der Konsequenzen der Lichtquantentheorie ist nach meiner Meinung eine der wichtigsten Aufgaben, welche die Experimentalphysik der Gegenwart zu lösen hat. Die bis jetzt gezogenen Konsequenzen kann man in drei Gruppen ordnen.

a) Es ergeben sich Anhaltspunkte für die Energie derjenigen Elementarvorgänge, welche mit Absorption bzw. Emission von Strahlung bestimmter Frequenz verknüpft sind (Stokessche Regel; Geschwindigkeit der durch Licht oder Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen; Kathodolumineszenz usw.). Hierher gehört auch die interessante Anwendung, die Herr Stark von der Lichtquantentheorie gemacht hat, um die eigentümliche Energieverteilung im Spektrum einer von Kanalstrahlen emittierten Spektrallinie zu erklären [1]).

Die Schlußweise ist hier immer folgende: Erzeugt ein Elementarvorgang einen andern, so ist die Energie des letzteren nicht größer als die des ersteren. Die Energie eines der beiden Elementarvorgänge ist aber bekannt (von der Größe $h\nu$), wenn letzterer in der Absorption oder Emission von Strahlung bestimmter Frequenz besteht.

Besonders interessant wäre das Studium der Ausnahmen vom Stokesschen Gesetz. Zur Erklärung dieser Ausnahmen muß angenommen werden, daß ein Lichtquant erst dann emittiert wird, wenn das betreffende Emissionszentrum zwei Lichtquanten absorbiert hat. Die Häufigkeit eines derartigen Ereignisses, also auch die Intensität des emittierten Lichtes von kleinerer Wellenlänge als das erzeugende, wird in diesem Falle bei schwacher Bestrahlung (nach dem Massenwirkungsgesetz) dem Quadrat der erregenden Lichtstärke proportional sein müssen, während bei Gültigkeit der Stokesschen Regel bei schwacher Bestrahlung Proportionalität mit der ersten Potenz der erregenden Lichtintensität zu erwarten ist.

b) Wird bei Absorption [2]) jedes Lichtquants ein Elementarvorgang gewisser Art bewirkt, so ist $\frac{E}{h\nu}$ die Anzahl dieser Elementarvorgänge, falls die Energiemenge E von Strahlung der Frequenz ν absorbiert wird.

Wird also z. B. die Menge E einer Strahlung von der Frequenz ν unter Ionisierung eines Gases von diesem absorbiert, so ist zu erwarten, daß $\frac{E}{N h\nu}$ Grammoleküle des Gases dabei ionisiert werden. Diese Beziehung setzt nur scheinbar die Kenntnis von N voraus; schreibt man nämlich die Plancksche Strahlungsformel in der Form

$$\varrho = \alpha\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

so ist $\frac{E}{R\beta\nu}$ die Anzahl der ionisierten Grammoleküle.

Diese Beziehung, welche ich bereits in meiner ersten Arbeit [3]) über diesen Gegenstand angab, ist leider bisher unbeachtet geblieben.

c) Das unter 5 Mitgeteilte führt zu einer

1) J. Stark, diese Zeitschr. **9**, 767, 1908.

2) Die analoge Betrachtung gilt natürlich auch umgekehrt für die Lichterzeugung durch Elementarvorgänge (z. B. durch Ionenstöße).

3) Ann. d. Phys. (4) **17**, 132–148, 1905, § 9.

Modifikation der kinetischen Theorie der spezifischen Wärme [1]) und zu gewissen Beziehungen zwischen optischem und thermischem Verhalten der Körper.

10. Es erscheint schwierig, ein theoretisches System aufzustellen, welches die Lichtquanten in vollständiger Weise deutet, wie unsere heutige Molekularmechanik in Verbindung mit der Maxwell-Lorentzschen Theorie die von Herrn Jeans vertretene Strahlungsformel zu deuten vermag. Daß es sich nur um eine Modifikation unserer heutigen Theorien, nicht um ein vollständiges Verlassen derselben handeln wird, scheint schon daraus hervorzugehen, daß das Jeanssche Gesetz in der Grenze (für kleine $\frac{\nu}{T}$) gültig zu sein scheint. Einen Hinweis darauf, wie jene Modifikation durchzuführen sein dürfte, liefert eine von Herrn Jeans vor einigen Jahren durchgeführte, nach meiner Meinung höchst wichtige Dimensionalbetrachtung, die ich im folgenden — in einigen Punkten modifiziert — kurz wiedergebe.

Wir denken uns, daß in einem abgeschlossenen Raume ein ideales Gas, Strahlung sowie Ionen vorhanden seien, welch letztere vermöge ihrer Ladung einen Energieaustausch zwischen Gas und Strahlung zu vermitteln vermögen. Es ist zu erwarten, daß in einer an die Betrachtung dieses Systems geknüpften Strahlungstheorie folgende Größen eine Rolle spielen, also in dem zu ermittelnden Ausdruck für die Strahlungsdichte ϱ auftreten werden:

a) die mittlere Energie η eines molekularen Gebildes (bis auf einen unbenannten Zahlenfaktor gleich $\frac{RT}{N}$),
b) die Lichtgeschwindigkeit c,
c) das Elementarquantum ε der Elektrizität,
d) die Frequenz ν.

Aus der Dimension von ϱ kann man nun unter ausschließlicher Berücksichtigung der Dimensionen der vier ebengenannten Größen in einfacher Weise ermitteln, welche Gestalt der Ausdruck für ϱ haben muß. Man erhält, indem man für η den Wert $\frac{RT}{N}$ setzt:

$$\varrho = \frac{\varepsilon^2}{c^4}\,\nu^3\,\psi(\alpha),$$

wobei

$$\alpha = \frac{R\varepsilon^2}{Nc}\,\frac{\nu}{T},$$

wobei ψ eine unbestimmt bleibende Funktion bezeichnet. Diese Gleichung enthält das Wiensche Verschiebungsgesetz, dessen Gültigkeit kaum mehr bezweifelt werden kann. Man hat dies als eine Bestätigung dafür aufzufassen, daß außer den oben eingeführten vier Größen in dem Strahlungsgesetz keine weiteren Größen eine Rolle spielen, die eine Dimension haben.

Daraus schließen wir, daß die in der Gleichung für ϱ auftretenden Koeffizienten $\frac{\varepsilon^2}{c^4}$ und $\frac{R\varepsilon^2}{Nc}$ bis auf bei theoretischen Entwicklungen auftretende dimensionslose Zahlenfaktoren, welche sich natürlich aus einer Dimensionalbetrachtung nicht ergeben können, numerisch gleich sein sollen den in der Planckschen (oder Wienschen) Strahlungsformel auftretenden Koeffizienten. Da jene sich nicht ergebenden dimensionslosen Zahlenfaktoren die Größenordnung kaum wesentlich ändern dürften, so kann man der Größenordnung nach setzen [1]):

$$\frac{h}{c^3} = \frac{\varepsilon^2}{c^4} \quad \text{und} \quad \frac{h}{k} = \frac{R}{N}\,\frac{\varepsilon^2}{c},$$

also

$$h = \frac{\varepsilon^2}{c} \quad \text{und} \quad k = \frac{N}{R}.$$

Die zweite dieser Gleichungen ist die, mittels welcher Herr Planck die Elementarquanta der Materie oder Elektrizität bestimmt hat. Zum Ausdruck für h ist zu bemerken, daß

$$h = 6 \cdot 10^{-27}$$

und

$$\frac{\varepsilon^2}{c} = 7 \cdot 10^{-30}.$$

Es fehlt ja hier um 3 Dezimalen. Aber dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die dimensionslosen Faktoren unbekannt sind.

Das Wichtigste dieser Ableitung liegt darin, daß durch sie die Lichtquantenkonstante h auf das Elementarquantum ε der Elektrizität zurückgeführt wird. Es ist nun daran zu erinnern, daß das Elementarquantum ε ein Fremdling ist in der Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik [2]). Man muß fremde Kräfte heranziehen, um in der Theorie das Elektron zu konstruieren; man pflegt ein starres Gerüst einzuführen, das verhindern soll, daß die elektrischen Massen des Elektrons unter dem Einfluß ihrer elektrischen Wechselwirkung auseinanderfahren. Es scheint mir nun aus der Beziehung $h = \frac{\varepsilon^2}{c}$ hervorzugehen, daß die gleiche Modifikation der Theorie, welche das Elementarquantum ε als Konsequenz enthält, auch die Quantenstruktur der Strahlung als Konsequenz

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **22**, 1907, S. 180—190 und S. 800.

1) Die Plancksche Formel lautet:

$$\varrho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

2) Vgl. Levi-Cività, Comptes Rendus 1907: „Sur le mouvement etc.“.

enthalten wird. Es wird die Fundamentalgleichung der Optik

$$D(\varphi) = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}\right) = 0$$

zu ersetzen sein durch eine Gleichung, in der auch die universelle Konstante ε (wahrscheinlich das Quadrat derselben) in einem Koeffizienten auftritt. Die gesuchte Gleichung (bzw. das gesuchte Gleichungssystem) muß in den Dimensionen homogen sein. Es muß bei Anwendung der Lorentz-Transformation in sich selbst übergehen. Sie kann nicht linear und homogen sein. Sie muß — wenigstens falls das Jeanssche Gesetz wirklich in der Grenze für kleine $\frac{\nu}{T}$ gültig ist — für große Amplituden in der Grenze auf die Form $D(\varphi) = 0$ führen.

Es ist mir noch nicht gelungen, ein diesen Bedingungen entsprechendes Gleichungssystem zu finden, von dem ich hätte einsehen können, daß es zur Konstruktion des elektrischen Elementarquantums und der Lichtquanten geeignet sei. Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten scheint aber nicht so groß zu sein, daß man vor der Aufgabe zurückschrecken müßte.

Nachtrag.

Aus dem unter 4. in der vorstehenden Abhandlung Gesagten könnte der Leser leicht einen unzutreffenden Eindruck gewinnen über den Standpunkt, welchen Herr Planck seiner eigenen Theorie der Temperaturstrahlung gegenüber einnimmt. Deshalb halte ich es für angezeigt, das Folgende zu bemerken.

Herr Planck hat in seinem Buche an mehreren Stellen hervorgehoben, daß seine Theorie noch nicht als etwas Fertiges, Abgeschlossenes aufzufassen sei. Er sagt z. B. am Schluß der Vorrede wörtlich: „Es liegt mir aber daran, auch an dieser Stelle noch besonders hervorzuheben, was sich im letzten Paragraphen des Buches näher ausgeführt findet, daß die hier entwickelte Theorie keineswegs den Anspruch erhebt, als vollkommen abgeschlossen zu gelten, wenn sie auch, wie ich glaube, einen gangbaren Weg eröffnet, um die Vorgänge der Energiestrahlung von dem nämlichen Gesichtspunkt aus zu überblicken wie die der Molekularbewegung."

Die betreffenden Auseinandersetzungen in meiner Abhandlung sind nicht als ein Einwand (im eigentlichen Sinne des Wortes) gegen die Plancksche Theorie aufzufassen, sondern lediglich als ein Versuch, das Entropie-Wahrscheinlichkeitsprinzip etwa schärfer zu fassen und anzuwenden, als man es bisher getan hat. Eine schärfere Fassung dieses Prinzips war notwendig, weil ohne eine solche die folgenden Entwicklungen in der Abhandlung, in welchen auf die molekulare Struktur der Strahlung geschlossen wird, nicht genügend begründet gewesen wären. Damit meine Fassung des Prinzips nicht als etwas ad hoc Gewähltes, Willkürliches erscheine, mußte ich zeigen, warum mich die bisherige Formulierung des Prinzips noch nicht vollkommen befriedigte.

Bern, Januar 1909.

(Eingegangen 23. Januar 1909.)

Über das Plancksche Strahlungsgesetz.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von J. Weiß.

§ 1. Das Plancksche Strahlungsgesetz bezieht sich auf einen von absolut spiegelnden Wänden eingeschlossenen, strahlungserfüllten Hohlraum; er soll die Form eines Würfels haben, dessen Kanten parallel den Koordinatenachsen seien und die Länge l besitzen. Dann ist die Grenzbedingung für eine ebene elektrische Welle, die ihn durchsetzt, die, daß die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke an den Wänden gleich Null ist. Betrachten wir z. B. die zu einer Kante senkrechten Flächen, so wird die Bedingung überall auf ihnen erfüllt sein, wenn sie in den Ecken gilt, welche die Kante begrenzen. α, β, γ seien die Richtungskosinusse der Wellennormalen. Das Stück der Kante, das zwischen entsprechenden Punkten der Welle liegt, hat die Länge $\frac{a}{\lambda}$; dabei haben wir angenommen, daß die betrachtete Kante in der X-Achse liege. Es müssen a solche Stücke auf $2l$ liegen, wo a eine ganze positive Zahl ist, wenn in den Ecken, die l begrenzen, Knoten der Welle sein sollen.

§ 2. Wir wollen die Anzahl der in dem Würfelraum l^3 enthaltenen Parameter berechnen, auf welche sich die elektromagnetische Energie des Volumens verteilt.

Eine elektromagnetische Schwingung in einem Punkte kann als Superposition von ebenen Wellen aller möglichen Richtungen betrachtet werden. Die Polarisation derselben kommt bei der Berechnung der Energie nicht in Betracht. In einem bestimmten Moment ist an einem bestimmten Punkte die Energie durch die jeweilige elektrische und magnetische Elongation gegeben. Die Energie einer einzigen Welle wird also durch 2 Parameter dargestellt, und es kommt uns darauf an, die Zahl aller Wellen im Volumen l^3 zu finden, welche die Frequenz ν bis $\nu + d\nu$ besitzen. Doppelt so groß ist die Zahl der Parameter, auf welche Energie entfällt.

Die Richtung einer ebenen Welle der Frequenz ν sei gegeben durch die Richtungskosinusse α, β, γ der Wellennormalen gegen die Koordinatenachsen. Die Entfernung zweier entsprechender Punkte der Welle auf den Achsen ist $\frac{\lambda}{\alpha}$, $\frac{\lambda}{\beta}$, $\frac{\lambda}{\gamma}$, und es sollen auf die Länge $2l$ je $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ solche Strecken kommen. Dann ist

$$2l = \frac{\mathfrak{a}\cdot\lambda}{\alpha} = \frac{\mathfrak{b}\cdot\lambda}{\beta} = \frac{\mathfrak{c}\cdot\lambda}{\gamma}.$$

Hieraus ergibt sich

$$4l^2(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2) = (\mathfrak{a}^2+\mathfrak{b}^2+\mathfrak{c}^2)\lambda^2$$

und wegen

$$\alpha^2+\beta^2+\gamma^2 = 1$$

folgt

$$1 = \frac{\lambda^2}{4l^2}(\mathfrak{a}^2+\mathfrak{b}^2+\mathfrak{c}^2). \qquad (1)$$

§ 3. Jedes Wertetripel $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, das der Gleichung (2) genügt, liefert eine Welle der gesuchten Menge. Auf bekannte Weise (Planck, Theorie der Wärmestrahlung, S. 176) findet man als Anzahl der Wellen, die eine Frequenz zwischen ν und $\nu+d\nu$ besitzen,

$$\frac{1}{8}\cdot 4\pi\left(\frac{2l}{\lambda}\right)^2\cdot\frac{2l\,d\nu}{c}$$

und die Anzahl der unabhängigen Zustandsvariabeln gleich dem Doppelten,

$$\frac{8\pi l^3\nu^2 d\nu}{c^3};$$

im Volumen 1 sind also

$$\frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$$

Unabhängige mit einer Gesamtenergie

$$u_\nu\,d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}H \qquad (2)$$

(vgl. Planck, Formel 194),

wenn H die mittlere Energie einer Zustandsvariabeln ist.

§ 4. Wir haben nun noch die Abhängigkeit der mittleren Energie H eines Parameters im stationären Zustand von der Temperatur festzustellen. Hierzu ist es nötig, zu wissen, wie sich die gesamte elektromagnetische Energie der Volumeinheit auf die einzelnen Parameter verteilt. Zur Abkürzung möge die Anzahl der unabhängigen Parameter der Frequenz ν mit N bezeichnet werden. Indem wir die vorhandene Gesamtenergie $= N\cdot H$ setzen, haben wir einen bekannten Satz der statistischen Mechanik benützt (Planck, S. 172; in Formel (224) macht Planck implicite von demselben Satz Gebrauch). Der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung wird als gültig angenommen, wie er es in der kinetischen Gastheorie ist.

Da die schwarze Strahlung eine Temperatur besitzt, muß ihr eine Entropie zukommen, denn

$$\frac{\partial\mathfrak{s}_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T} \qquad (3)$$

definiert bei konstantem Volumen die Temperatur der monochromatischen Strahlung. Die Entropie ist weiter definiert durch

$$\mathfrak{s}_\nu = k\log W, \qquad (4)$$

wenn W die Wahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes bedeutet. Wir müssen zunächst die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß jeder Parameter die mittlere Energie H besitzt.

Hierzu zerlegen wir die gesamte zu verteilende Energie $N\cdot H$ in P gleiche Teile ε, so daß

$$N\cdot H = P\cdot\varepsilon \qquad (5)$$

ist.

Während bei den Gasmolekülen die Verteilungsmöglichkeiten durch ein Verteilungsgesetz — das Maxwellsche — begrenzt werden, existiert in unserem Falle eine solche Bedingung, die durch die Verteilung nicht verletzt werden darf, nicht. Im Falle der Gasmoleküle geht nämlich bei einem Stoß Energie von einem Molekül auf ein anderes über, und zwar in einer Weise, die zu einem Verteilungsgesetz führt; die einzelnen elektromagnetischen Wellen hingegen sind völlig unabhängig voneinander, und auch die beiden Energieparameter einer einzigen Welle unterliegen keinem Gesetz, das vorschreibt, wie eine gegebene Energie unter sie zu verteilen wäre. Den Molekülen entsprechen die Wellen, den drei im Raum senkrechten Richtungen zwei in der Wellenebene zueinander senkrecht liegende, auf welche sich die Energie verteilt. Die Parameter der Gasmoleküle sind nicht in dem Maße frei wie die elektromagnetischen Parameter, und darum führt die Jeanssche Betrachtung, welche die Formeln der Gastheorie einfach auf die elektromagnetischen Parameter überträgt, zu einem falschen Resultat. Nun ist es verständlich, warum Planck annehmen darf, daß seine einander genau gleichen Resonatoren, die doch absorbieren, einander nicht beeinflussen.

§ 5. Wie bei Planck ist (S. 153)

$$\mathfrak{f}_\nu = k\left\{\left(1+\frac{H}{\varepsilon}\right)\log\left(1+\frac{H}{\varepsilon}\right) - \frac{H}{\varepsilon}\log\frac{H}{\varepsilon}\right\}. \qquad (6)$$

Nach (3) folgt

$$H = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}. \qquad (7)$$

Setzt man dies in (2) ein, so erhält man

$$u_\nu = \frac{8\pi\varepsilon\nu^2}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1} \qquad (8)$$

und durch Vergleich mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz (Planck, S. 82)

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right) \qquad (9)$$

$$\varepsilon = h \cdot \nu \qquad (10)$$

sowie die Plancksche Formel für u_ν.

§ 6. Zunächst soll darauf aufmerksam gemacht werden, daß, wenn h gegen 0 konvergieren würde, dann zugleich W unendlich wird, und dann wegen (4) auch die Entropie. Dasselbe tritt natürlich auch ein, wenn ν bei endlichem h gegen 0 abnimmt; für $\mathfrak{S}_\nu$ hat man dann

$$\mathfrak{S}_\nu = k \log \frac{H}{h\nu} = k \log \frac{H}{\nu}. \qquad (11)$$

In der Formel (9) darf die Funktion F die Lichtgeschwindigkeit nicht mehr enthalten. Davon ist noch kein Gebrauch gemacht worden. Würde ε von der Lichtgeschwindigkeit abhängen, so müßte auch k es tun. k ist aber eine universelle Konstante, welche mit ε zusammen in der Kombination $\frac{\varepsilon}{k}$ auftreten müßte. Wir werden also schließen, daß ε nicht von der Lichtgeschwindigkeit abhängen darf. Eine solche Energieeinheit ist die Energie des ruhenden Elektrons; die Energien der bewegten Elektronen sind Funktion der Lichtgeschwindigkeit. Dividiert man h durch die Zeiteinheit, so müßte man demnach die Energie des ruhenden Elektrons erhalten.

In der Tat ist

$$\int \frac{dv}{8\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{6\epsilon^2}{5 \cdot 2a} = \frac{2}{3} 10^{-27}.$$

Dabei ist Kugelform des Elektrons mit gleichmäßiger Volumladung angenommen (Abraham Föppl, Theorie der Elektrizität II, Formel 113e und S. 180); a bedeutet den Radius, ϵ die Ladung des Elektrons in elektromagnetischem Maß.

Planck gibt für h den Wert

$$h = 6{,}548 \cdot 10^{-27}$$

an. Nach dieser Auffassung kann die Energie in jedem Quantum auftreten, nur müßte sie in dem Ausdruck für u_ν in Elementarquanten der Energie gemessen werden.

Immerhin mag auf die Ähnlichkeit der Werte $\frac{\text{Wirkungselement}}{\text{Zeiteinheit}} =$ und $=$ Energie des ruhenden Elektrons aufmerksam gemacht werden. Mindestens ist dies ein auffallendes Zusammentreffen.

Nach den Erörterungen in § 4 erscheint es unzulässig, auf die Elektronenbewegung die Gesetze der Bewegung der Moleküle zu übertragen; man könnte ja auch unter H die Energie einer Geschwindigkeitskomponente eines freien Elektrons verstehen. Man darf auf die Elektronenbewegung demnach das Maxwellsche Verteilungsgesetz nicht anwenden. Vielleicht ist dies der Grund, warum die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung in manchen Fällen versagt.

Inhalt der Arbeit: 1. Zählungen der unabhängigen Variabeln, 2. Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes, 3. Über die Konstante h.

Freiburg i. Br., 12. Februar 1909.

(Eingegangen 13. Februar 1909.)

Zur kinetischen Gastheorie.

Eine kritische Untersuchung.

Von Max Planck.

Unter vorstehendem Titel sucht Herr F. Cohen in dieser Zeitschrift [1]) den Nachweis zu führen, daß das bekannte Boltzmannsche H-Theorem der Begründung entbehre. Er beweist aber in Wirklichkeit nur, wie gefährlich es ist, mit mathematischen Symbolen zu operieren, ohne ihre Bedeutung zu beachten. Um dies zu zeigen, betrachten wir die einfache Differentialgleichung:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\varphi^2,$$

wobei für $t = 0$ φ irgendeinen positiven Wert besitzen möge. Dann nimmt, wie eine einfache Überlegung zeigt, die Größe φ mit unbegrenzt wachsendem t stetig ab und nähert sich asymptotisch dem Werte Null. Nach Herrn F. Cohen müßte man aber ganz anders schließen, nämlich etwa folgendermaßen: „Betrachten wir, von dem Werte $\varphi = 0$ ausgehend, eine kleine Änderung dieses Wertes, so daß etwa $\varphi = \delta$, so wird die Variation von $\frac{d\varphi}{dt}$:

$$\frac{\delta d\varphi}{dt} = -\delta^2,$$

eine wiederum essentiell negative Größe. Wenn daher für $\varphi = 0$ $\frac{d\varphi}{dt}$ verschwindet, so entspricht dies nicht einem Minimum der Größe φ; denn eine Änderung von φ im abnehmenden Sinne ($\delta < 0$) macht $\frac{d\varphi}{dt}$ weiterhin negativ, und die Größe φ schreitet einem anderen Minimum entgegen." Das Unzulässige dieser Schlußweise liegt offenbar darin, daß die abhängige Variable φ nicht unbeschränkt variiert werden kann. Und gerade ebenso ist es unzulässig, mit Herrn F. Cohen eine Störung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen, durch welche die von der Geschwindigkeitsverteilung abhängige Größe H abnimmt oder konstant bleibt. Denn daß H bei ge-

1) Diese Zeitschr. **10**, 138, 1909.

gebener Gesamtenergie der Moleküle gerade für die Maxwellsche Verteilung, und nur für diese, ein absolutes Minimum besitzt, läßt sich sehr leicht direkt aus der Definitionsgleichung: $H = \int f \cdot \log f \cdot d\omega$ ableiten.

Die übrigen Einwände des Herrn F. Cohen gegen das H-Theorem beruhen im Grunde auf der stillschweigend gemachten Annahme, daß die Größe der Boltzmannschen „Geschwindigkeitszellen" $d\omega$ mit der Zeit veränderlich ist, insbesondere beliebig klein gemacht werden kann. Diese Annahme ist aber unzulässig. Vielmehr ist, wie bekannt, für das H-Theorem neben anderen Bedingungen auch die wesentlich, daß die Geschwindigkeitszellen ihre Größe nicht verändern und daß außerdem die Zahl der in jeder einzelnen Zelle enthaltenen Moleküle proportional der Größe der Zelle gesetzt werden kann, was nur dann zutrifft, wenn diese Zahl entweder sehr groß ist oder merklich verschwindet.

Sollte Herr F. Cohen, wie man aus den einleitenden Worten seines Aufsatzes schließen könnte, zu seiner „kritischen Untersuchung" noch eine Fortsetzung liefern, so wird man aus dem Vorstehenden einen Anhaltspunkt für das Maß der einer solchen Kritik gegenüber gebotenen Vorsicht gewinnen können.

Berlin, 22. Februar 1909.

(Eingegangen 23. Februar 1909.)

Zur statistischen Physik.

Von F. Cohen.

In meinem Aufsatze „Zur kinetischen Gastheorie" (diese Zeitschr. 10, 138, 1909) habe ich dargetan, weshalb die statistischen Betrachtungen welche zum Maxwellschen Verteilungsgesetze führen sollen, nicht zulässig sind. In den folgenden Zeilen beabsichtige ich nun, einen allgemeinen Satz abzuleiten, welcher bei jeder statistisch-physikalischen Theorie beachtet werden muß, wenn man nicht in den Irrtum verfallen will, metastabile, also zufällige, vergängliche, Zustände für praktisch wertvolle, dauerhafte anzusehen.

Wir betrachten eine Mannigfaltigkeit von Systemen irgendwelcher Art, welche miteinander in umkehrbarer Wechselwirkung stehen mögen. Wir denken uns diese Systeme in Gruppen geordnet, aus Einheiten zusammengesetzt, welche hinsichtlich der Werte bestimmter, charakteristischer Größen, nach vorher definiertem Genauigkeitsintervall, identisch sind. Alsdann kann man von einer Permutabilität der Mannigfaltigkeit betreffs genannter Größen sprechen. Dieselbe wird zahlenmäßig dargestellt durch die Formel:

$$P = \frac{w!}{w_a!\, w_b! \ldots w_p!\, w_q! \ldots}, \qquad (1)$$

oder durch ein Produkt dergleichen Brüche, in welcher w die Gesamtzahl der Systeme, w_a, $w_b \ldots w_p$, w_q usw. die Anzahl der in den entsprechenden Gruppen vereinigten Systeme bezeichnen. Denken wir uns nun eine Wechselwirkung zwischen Systemen der Gruppen l, m, n usw. (g an der Zahl), welche zum Resultat hat, daß diese Systeme übertreten in die Gruppen p, q, r usw. (ebenfalls g an der Zahl), wobei wir ausdrücklich die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen Systemen derselben Gruppe ausschließen, so wird der Nenner der Formel (1) von:

$$\begin{matrix} w_a!\, w_b! \ldots \\ w_a!\, w_b! \end{matrix} \qquad \begin{matrix} w_l!\, w_m!\, w_n! \ldots \\ (w_l-1)!\,(w_m-1)!\,(w_n-1)! \\ \cdot\, w_p!\, w_q!\, w_r! \ldots \\ (w_p+1)!\,(w_q+1)!\,(w_r+1)! \ldots \end{matrix}$$

Der Quotient dieser beiden Werte liefert einfach:

$$\frac{w_l \cdot w_m \cdot w_n \ldots}{(w_p+1)(w_q+1)(w_r+1)\ldots} \qquad (a)$$

Wäre die Wirkung umgekehrt derart gewesen, daß aus den Gruppen p, q, $r \ldots$ Systeme in die Gruppen l, m, $n \ldots$ übergetreten wären, so wäre der Quotient

$$\frac{w_p \cdot w_q \cdot w_r \ldots}{(w_l+1)\cdot(w_m+1)\,(w_n+1)\ldots} \qquad (b)$$

Wollen wir nun die maximale Permutabilität der Mannigfaltigkeit ermitteln, welche infolge der Wechselwirkung erreicht werden kann, so muß der Nenner von (1) so klein wie möglich sein. Dies trifft jedenfalls zu, wenn sämtliche Gruppen nur ein einziges System enthalten, also alle w gleich eins sind, was dem wahrhaft ungeordneten Zustande entspricht. Es gibt jedoch noch andere Grenzwerte sekundärer und tertiärer Art. Wir erhalten dieselben, wenn wir die Größen (a) und (b) näher betrachten. Ein Grenzwert des Bruches (1) wird ja erreicht, wenn für alle möglichen Wechselwirkungen (a) und (b) gleich eins oder kleiner als eins sind. Dies trifft zu, wenn:

1. alle w gleich eins resp. null sind, also beim wahrhaft ungeordneten Zustand;
2. alle w unter sich gleich sind (gleichmäßige Verteilung);
3. für alle denkbaren Wechselwirkungen $w_l \cdot w_m \cdot w_n \ldots = w_p \cdot w_q \cdot w_r \ldots$

Sind nun f, g, h usw. Funktionen der obengenannten, der Permutabilität zugrunde liegenden, charakteristischen Größen, welche die Eigenschaft besitzen, daß ihre Summe für in Wechselwirkung stehende Systeme konstant ist, also $f_l + f_m + f_n + \ldots = f_p + f_q + f_r + \ldots$ usw., so ergibt der obige dritte Fall als mögliche Zustandsverteilung:

$$w = A e^{af + bg + ch + \text{usw.}},$$

also eine Verallgemeinerung des Maxwellschen Gesetzes. — Nun ist hierbei jedoch zu beachten, daß wir bei der Ermittelung der Quotienten (a) und (b) vorausgesetzt haben, daß alle aus der Wechselwirkung hervorgehenden Systeme in bereits anwesende Gruppen untergebracht werden konnten. Bestehen die Gruppen p, q, r noch nicht, sondern danken sie ihre Existenz der Wechselwirkung der l, m, n, so wird (a) gleich $w_l \cdot w_m \cdot w_n \ldots$, also jedenfalls größer als eins und war die Permutabilität bisher also nur quasi-maximal. Die Fälle 2. und 3. können also nur dann als Grenzfall gelten, wenn alle Gruppen, welche aus den möglichen Wechselwirkungen entstehen können, bereits vorhanden sind, mit anderen Worten: wenn die Wechselwirkungen in sich geschlossene Cykeln bilden: eine Störung dieser Cykeln beraubt den Zustand seiner Eigenschaft eines Grenzfalles und öffnet den Weg zum gleichmäßig verteilten, resp. wahrhaft ungeordneten Zustand. Die Größe der Permutabilität ist bei den oben genannten drei Fällen am geringsten für den tertiären, quasi Maxwellschen Zustand, ja ist bei einigermaßen größerer Anzahl der w gegen $w!$ verschwindend klein, ebenso wie gegen die einer Einteilung bei gleicher Gruppenzahl der zweiten Art. Da die Größen (a) und (b) in den Fällen 2. und 3. < 1 sind, ersehen wir, daß der Zustand nicht stationär ist, sondern einen äußersten Fall repräsentiert, der nicht überschritten wird. Nur der erste Fall bietet das Bild eines in gewisser Hinsicht stationären Vorganges: (a) und (b) können gleich eins sein.

Den Grenzfall als Zustand permanenter Art zu betrachten, ist natürlich unter keiner Bedingung erlaubt, so wenig, wie man den höchsten Stand eines aufgeworfenen Geschosses oder den äußersten Ausschlag einer schwingenden Saite als permanent ansehen darf.

(Eingegangen 22. Januar 1909.)

Elektrische Zerstreuung in der atmosphärischen Luft auf dem Mittelländischen Meere.

Von G. Costanzo.

Derartige Beobachtungen, wie ich sie hier mitteilen will, haben bereits vor mir A. Boltzmann[1]) und A. S. Eve[2]) angestellt. Die beiden genannten Forscher beobachteten den Gang der elektrischen Zerstreuung in der Luft auf dem Atlantischen Ozean, und zwar Boltzmann während einer Überfahrt von Dover nach New York im Jahre 1904 und Eve gelegentlich einer Überfahrt von Montreal nach Liverpool im Jahre 1906. Abweichend von den Beobachtungen von Boltzmann und von Eve wurden meine niemals auf hoher See angestellt, sondern stets in Sicht der festländischen Küste.

Am 1. Oktober des verflossenen Jahres (1908) schiffte ich mich in Neapel auf der „Gertrud Wörmann“ ein, um mich nach Lissabon zu begeben. Die „Gertrud Wörmann“ ist ein Dampfer von 6500 Tonnen und gehört der Deutschen Ost-Afrika-Linie zu Hamburg.

Ich wollte nun die günstige Gelegenheit einer Fahrt über das Mittelländische Meer benutzen, um Beobachtungen über die Ionisation anzustellen, welche die über die Meeresoberfläche hinstreichende Luft aufweist. Zu diesem Zwecke benutzte ich ein zuvor geeichtes Elektroskop mit Aluminiumblättchen und Bernsteinisolierung. Die Ablesungen des Abfalls des Aluminiumblättchens erfolgten an der Mikrometerskala eines in geeigneter Weise an dem Apparat befestigten Mikroskops. Ich arbeitete stets mit negativer Ladung und mit einem Potential zwischen 348 und 360 Volt.

Die Bewegung des Schiffes, und mehr noch die von den Bewegungen der Maschinen herrührenden Erschütterungen machten oftmals die Ablesungen mehr als schwierig, ja zuweilen sogar unsicher, weil sie dem Aluminiumblättchen eine oszillatorische Bewegung aufzwangen. In solchen Fällen nahm ich als wahren Wert das Mittel zwischen den beiden Werten aus zwei aufeinander folgenden äußersten Stellungen des Aluminiumblättchens. Ich habe es für zweckmäßig erachtet, in jedem Falle zwei Messungsreihen unter verschiedenen Versuchsbedingungen auszuführen. Bei einer ersten Versuchsreihe hielt ich den Zerstreuungskörper mit einer geerdeten metallischen Kappe bedeckt; diese Kappe erhöhte einmal die elektrische Kapazität des Apparates, zweitens diente sie nicht nur als Faradayscher Schutz, sondern auch als Schutz gegen den Einfluß der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich die Luft infolge des Windes und der Vorwärtsbewegung des Schiffes rings um den Zerstreuungskörper bewegte. Eine zweite Beobachtungsreihe wurde dann ohne Verwendung der Schutzkappe ausgeführt; dabei war also der Zerstreuungskörper der freien Luft ganz und gar ausgesetzt. Die Zahlen, welche ich hier für die elektrische Zerstreuung angebe, sind in allen Fällen die Mittelwerte aus jeder solchen Beobachtungsreihe. Die Ablesungen erfolgten von zwei zu zwei Minuten. Zuvor ließ ich das Elektroskop fünf Minuten lang geladen, um ihm die nötige Zeit zu lassen, daß die Ladung von dem Isolator aufgenommen werden konnte. Ich habe dann die in zwei Minuten erhaltene Zerstreuung der Bequemlichkeit halber auf Zerstreuung in 60 Minuten umgerechnet.

1) Wien. Ber. (IIa) **113**, 1455, 1904.
2) Diese Zeitschr. **8**, 286, 1907.

Beobachtung I.

Im Golf von Neapel.
1. Oktober 1908, 4 h p. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 21,0°.
Barometerstand = 765,5 mm.
D_1 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 24 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 57 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 2{,}38.$$

Beobachtung II.

Östlich von der Straße von Bonifacio.
2. Oktober 1908, 8 h a. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 20,0°.
Barometerstand = 765,5 mm.
D_1 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 54 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 93 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 1{,}72.$$

Beobachtung III.

Westlich von der Straße von Bonifacio.
2. Oktober 1908, 7 h p. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 20,5°.
Barometerstand = 765,6 mm.
D_1 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 36 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 93 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 2{,}57.$$

Beobachtung IV.

Küste von Marseille.
4. Oktober 1908, 1 h p. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 24,0°.
Barometerstand = 766 mm.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 15 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 30 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 2{,}0.$$

Beobachtung V.

Vor den Balearen.
6. Oktober 1908, 7 h a. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 25,0°.
Barometerstand = 765,3 mm.
D_1 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 75 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 126 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 1{,}69.$$

Beobachtung VI.

Meerenge von Gibraltar.
7. Oktober 1908, 7 h a. m.
Heiterer Himmel.
Temperatur = 20,0°.
Barometerstand = 764,9 mm.
D_1 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit bedecktem Zerstreuungskörper = 24 Volt.
D_2 = Mittlere Zerstreuung in 60′ mit freiem Zerstreuungskörper = 99 Volt.

$$\frac{D_2}{D_1} = 4{,}12.$$

Betrachtet man die vorstehenden Zahlen, so ist der erste Punkt, der die Aufmerksamkeit auf sich lenkt, die angenäherte Konstanz des Wertes für das Verhältnis D_2/D_1. Nehmen wir nämlich die Beobachtung VI aus, so haben die Werte für D_2/D_1 einen Mittelwert von 2,07 und schwanken zwischen einem Höchstwert von 2,57 und einem Mindestwert von 1,69. Man könnte daher an das Vorhandensein einer Proportionalität zwischen den Werten denken, die man erhält, wenn man einmal mit freiem Zerstreuungskörper beobachtet, das andere Mal mit einem in eine Schutzglocke eingeschlossenen. Das ist auch ganz natürlich, wenn man, wie ich es getan habe, die Luft in der Schutzglocke vor jeder Beobachtung mit bedecktem Zerstreuungskörper erneuert. Die beobachteten Schwankungen um den Mittelwert 2,07 und die starke Abweichung bei der Beobachtung VI könnten eine einfache Erklärung durch die Versuchsbedingungen bei den Messungen D_1 finden. Diese Bedingungen konnten niemals auch nur angenähert identisch erhalten werden; weil besonders die Zirkulationsverhältnisse der Luft über der Schutzglocke niemals konstant waren, wenn ich auch stets möglichst geschützte Stellen aufsuchte. Wenn man indessen nur die Ergebnisse der Beobachtungsreihen für D_1 oder nur die der Reihen D_2 berücksichtigt, so ergibt sich, daß die elektrische Zerstreuung während der Überfahrt keinen konstanten Wert beibehielt, obwohl die Verhältnisse, was Bewölkung, Temperatur und Barometerstand betrifft, keine merklichen Änderungen aufwiesen, ja bei manchen Beobachtungen sogar übereinstimmten.

Dieser Umstand gestattet, einige Schlüsse über die Ursache der Ionisation der Luft an

der Meeresoberfläche zu ziehen. Rührt diese Ionisation von Radium her, das im Wasser selbst verbreitet ist, oder rührt sie von Emanation her, die vom Festlande herübergebracht wird?

Wenn die beobachtete Ionisation von Emanation oder von anderen späteren Produkten, oder auch von durchdringungskräftigen Strahlungen des Radiums herrühren würde, das im Meereswasser enthalten ist, so hätte sie offenbar unter den oben geschilderten meteorologischen Verhältnissen konstant bleiben oder höchstens ganz geringen Schwankungen unterworfen sein müssen. Die Tatsachen haben nun aber das Gegenteil bewiesen: in dem Maße, wie der Dampfer seinen Ort wechselte, änderte sich auch der Wert der Zerstreuung; folglich ist das verschiedene Verhalten der Zerstreuung nicht dem Meereswasser zuzuschreiben.

Die Stellung des Dampfers änderte sich nun teils in bezug auf die Natur und auf die Entfernung der Küste, längs welcher er dahinfuhr, teils in bezug auf die Meerestiefe. Nehmen wir an, daß die Unterschiede in der Meerestiefe für die in Rede stehende Erscheinung wenig merklich sind, so bleibt nur die Auffassung übrig, daß die Ionisation der Luft an der Meeresoberfläche zum großen Teile von der Emanation und den späteren Produkten des Radiums herrührt, die auf dem Festlande entstehen und dann vom Winde über die Meeresoberfläche hin mitgerissen werden. Die ungleichartige Natur des Festlandes in mineralogischer wie in orographischer Hinsicht hat zur Folge, daß die Luft auf dem Festlande sich im allgemeinen auch hinsichtlich der Ionisationserscheinungen nicht gleichmäßig zeigen wird. Dagegen würden wir das verschiedene radioaktive Verhalten des Meerwassers, je nach der Örtlichkeit, in der die Beobachtungen angestellt werden, bei einem Binnenmeer, wie es das Mittelmeer ist, nicht mit derselben Leichtigkeit erklären können.

Um diese Verschiedenheiten zu erklären, könnte man vielleicht an einen Einfluß der Felsgesteine denken, aus denen der Meeresgrund besteht. Berücksichtigt man aber außer allem übrigen die Erscheinungen der Absorption der Strahlungen, so kann man sich dieser Hypothese nicht recht zuneigen.

Lissabon, im Februar 1909.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 10. Februar 1909.)

Gerichtete drahtlose Telegraphie und Wirkung der Erde.

Von Alfredo Montel.

Herr J. Zenneck hat kürzlich[1]) eine Erklärung für die Wirkungsweise einer Senderantenne für gerichtete drahtlose Telegraphie gegeben. Herr Zenneck geht dabei von der allgemeinen Erwägung aus, daß wegen der unvollkommenen Leitfähigkeit des Erdbodens und — bei sehr großen Entfernungen — auch wegen der Krümmung der Erde die von einer gegebenen Sendestation ausgehende Energiestrahlung immer, außer bei kurzen Entfernungen über Wasser, am Beobachtungspunkte (Empfangsstation) eine gegen die Horizontale geneigte Richtung haben würde. Die Energie würde sich also entsprechend der Fig. 1 fortpflanzen.

Fig. 1.

In dieser Figur stellt A die Sendestation, B die Empfangsstation dar; AX ist die Richtung des auf die Empfangsstation wirkenden Teiles der Energie in der Umgebung von A.

Wir wollen insbesondere den Fall der geknickten Marconi-Antenne (Fig. 2) betrachten und

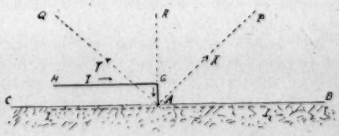


Fig. 2.

zwei Punkte P und Q wählen, die in der Richtung AX bezw. AY von A aus liegen. P und Q sollen genügend weit von A entfernt liegen, daß das elektrische Feld in ihnen bereits ungefähr die gleiche Gestalt hat wie für große Entfernungen, andererseits sollen sie aber auch noch genügend nahe an A liegen, daß das elektrische Feld in ihnen größtenteils noch durch die Ströme in der strahlenden Antenne und in deren unmittelbarer Nachbarschaft bestimmt wird.

Statt der Energiestrahlung in P und Q können wir das elektrische Feld in diesen Punkten betrachten, wenn wir berücksichtigen, daß dieses proportional der Quadratwurzel aus der Strahlung ist.

1) J. Zenneck, diese Zeitschr. 9, 553, 1908.

Das elektrische Feld in P, sowie das in Q, wird bestimmt durch den Strom $\mathfrak{J}$ in der Antenne AGH und durch die Ströme, welche vom Fußpunkt der Antenne in den Erdboden gehen.

Das Feld, welches der vertikale Teil AG der Antenne in P liefert, wird durch das von dem horizontalen Teile GH herrührende verstärkt, weil die Ströme im horizontalen und im vertikalen Ast der Antenne, von P aus gesehen, dieselbe Richtung haben. Das Gegenteil gilt für das Feld in Q. Die Amplitude des von dem Strome in der Antenne herrührenden Feldes in P ist daher größer als die Amplitude des von demselben Strome herrührenden Feldes in Q.

Herr Zenneck weist dann nach, daß die Erdströme $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ das vorstehende Ergebnis nicht verändern. Ihr ganzer Einfluß besteht hauptsächlich darin, daß sie die Wirkung des horizontalen Astes der Antenne etwas verringern. Man muß nach Herrn Zenneck also schließen, daß für Punkte der Erdoberfläche in der Richtung AB das elektrische Feld stärker ist als für die entsprechenden Punkte in der Richtung AC, und daß also die Antenne richtende Eigenschaften hat.

Die Überlegung, die Herr Zenneck anstellt, würde allerdings die richtende Wirkung der Antenne für die in ihrer Ebene liegenden Punkte der Erdoberfläche in einfacher Weise erklären. Meines Erachtens wird sie indessen schwerlich die Wirkungsweise der geknickten Antenne von Marconi in den verschiedenen übrigen Richtungen erklären können.

Wir wollen nämlich außer den Punkten P und Q beispielsweise noch einen Punkt R betrachten, der in demselben Abstand vom Erdboden und in derselben Entfernung von der Antenne liegen möge, aber in einer durch A gehenden Ebene senkrecht zur Ebene der Antenne. Wir wollen nun versuchen, die elektrischen Kräfte in P, Q und R qualitativ zu bestimmen. Nach Herrn Zenneck werden wir die Wirkung der Erdströme vernachlässigen können und nur den Strom in der Antenne zu berücksichtigen brauchen.

Der Einfachheit halber wollen wir die Abmessungen der Antenne als sehr klein gegenüber den Entfernungen AP, AQ, AR und gegenüber der Wellenlänge annehmen. Wir können uns also die Fig. 2 auf Fig. 3 zurückgeführt denken, und die von den Ästen AB und GH herrührenden Komponenten der elektrischen Kraft in P, Q und R werden alle dieselbe Phase haben.

Wir denken uns also, AB und GH seien zwei geradlinige Oszillatoren, die frei im Raume mit derselben Frequenz und Phase schwingen.

P, Q und R sind Punkte im Raume, die

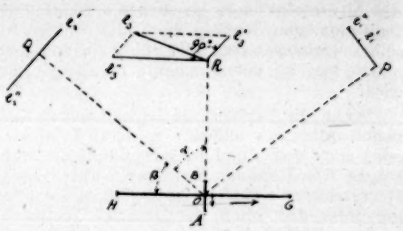


Fig. 3.

nicht in unmittelbarer Nähe des Erdbodens liegen.

Der Einfachheit halber wollen wir noch annehmen, daß die Stromverteilung längs der beiden Oszillatoren sinusförmig sei mit einem Bauche für die Stromstärke im Mittelpunkte. Diese Annahme ist in einer Maximumrechnung wie der vorliegenden zulässig.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich die von den beiden Oszillatoren in P, Q und R erzeugte elektrische Kraft leicht mit Hilfe einer bekannten Formel von Abraham[1]) bestimmen.

Wir bezeichnen mit ϵ_1, ϵ_2, ϵ_3 die augenblicklichen Werte der elektrischen Kraft in P, Q, R. E_1, E_2, E_3 seien die entsprechenden Amplituden. ϵ_1', ϵ_2', ϵ_3'; ϵ_1'', ϵ_2'', ϵ_3'' seien die von den Strömen längs AB bezw. längs GH herrührenden Komponenten dieser elektrischen Kräfte, E_1', E_2', E_3'; E_1'', E_2'', E_3'' ihre Amplituden.

OP, OQ, OR bilden mit AB denselben Winkel α. Wir bezeichnen mit $\epsilon'_{\max}$, $\epsilon''_{\max}$ die elektrische Kraft (mit $E'_{\max}$, $E''_{\max}$ die zugehörige Amplitude) in einem Punkte der Äquatorialebene von AB bezw. GH, der von O ebensoweit entfernt liegt wie P, Q und R. Es ist also $\epsilon_3'' = \epsilon''_{\max}$, da der Punkt R in der Äquatorialebene des Oszillators GH liegt. Wir wollen diese Komponente noch als $\epsilon_3''_{\max}$ (ihre Amplitude als $E_3''_{\max}$) bezeichnen.

Für die Grundschwingung gilt nach Abraham:

$$\epsilon_1' = \epsilon_2' = \epsilon_3' = \epsilon'_{\max} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\alpha\right)}{\sin\alpha}. \quad (1)$$

OP, OQ, OR bilden mit GH Winkel, deren absolute Werte β, β, $\frac{\pi}{2}$ sind. Nach Abraham ist dann:

$$\epsilon_1'' = \epsilon_2'' = \epsilon_3''_{\max} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\beta\right)}{\sin\beta}. \quad (2)$$

Nach dem Gesagten können wir auch schreiben:

1) M. Abraham, diese Zeitschr. **2**, 329, 1901.

$$E_1' = E_2' = E_3' = E'_{max} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\alpha\right)}{\sin\alpha} \qquad (1')$$

und

$$E_1'' = E_2'' = E_3''_{max} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\beta\right)}{\sin\beta}. \qquad (2')$$

e_1', e_2', e_3' liegen in vertikalen Ebenen, die durch AB und durch P, Q, R gehen, und stehen senkrecht auf OP, OQ, OR; e_1'', e_2'', e_3'' liegen in den Ebenen, die P, Q, R mit GH bilden, und stehen gleichfalls senkrecht auf OP, OQ, OR. Da AB, GH und P in einer und derselben Ebene liegen, so folgt daraus, daß e_1' und e_1'' in einer und derselben Ebene liegen und, da sie beide auf OP senkrecht stehen, dieselbe Richtung haben. Dasselbe gilt für e_2' und e_2''. Die Richtungen e_3' und e_3'' bilden miteinander einen Winkel von 90°. Wir haben also in einem gegebenen Augenblick die Anordnung der Fig. 3.

In der Praxis macht man den Antennenast HG viel länger als das Stück AB. Wir wollen annehmen, es sei:

$$E''_{max} = m E'_{max}, \qquad (3)$$

wo $m > 1$ ist.

Da alle diese Kräfte dieselbe Phase haben, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= E_1' + E_1'' \\ E_2 &= E_2'' - E_2' \\ E_3 &= \sqrt{E_3' + E_3''} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Berücksichtigen wir, daß $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$ ist, so ergibt sich nach Abraham:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= E'_{max}\left\{\frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\alpha\right)}{\sin\alpha} + m\,\frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\sin\alpha\right)}{\cos\alpha}\right\} \\ E_2 &= E'_{max}\left\{m\,\frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\sin\alpha\right)}{\cos\alpha} - \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\alpha\right)}{\sin\alpha}\right\} \\ E_3 &= E'_{max}\sqrt{\frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\alpha\right)}{\sin^2\alpha} + m^2} \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Zahlenbeispiel: Wir wollen $\alpha = 50^0$, $m = 10$ einsetzen.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_1 &= 6{,}3 \cdot E'_{max} \\ E_2 &= 4{,}9 \cdot E'_{max} \\ E_3 &= 10 \cdot E'_{max}. \end{aligned}$$

Wie wir sehen, ist die seitliche Strahlung aus der geknickten Antenne keineswegs viel geringer als die in der Ebene der Antenne, wie aus den Versuchen von Marconi und von Fleming hervorgeht, sondern sie wird stärker.

K. Uller[1]) hat die richtende Wirkung einer geknickten Marconi-Antenne durch die Annahme erklären wollen, daß sie auf einer stärkeren Absorption der Wellen seitens des Erdbodens auf der konkaven Seite der Antenne beruhe. Wie Zenneck, so erstreckt auch er seine Überlegungen nur auf die in der Antennenebene liegenden Beobachtungspunkte und beschäftigt sich nicht mit der seitlichen Wirkung.

Ich bemerke, daß nach Ansicht des Herrn K. Uller die seitliche Absorption zwischen den beiden Werten in der Antennenebene liegen müßte. Überdies gilt immer das oben Bewiesene, daß nämlich in einer seitlichen Richtung immer eine stärkere Strahlung vorhanden sein muß als in der Antennenebene. Die geringere seitliche Wirkung, welche das Experiment zeigt, scheint also auf diese Weise schwer erklärlich zu sein. Vielmehr gelangt man zu dem entgegengesetzten Ergebnis.

Die Betrachtungen, die ich entwickelt habe, scheinen die alte Hypothese zu bestätigen, nach welcher die Erde sich wie ein vollkommener Leiter verhalten sollte. Diese Hypothese würde der Wirklichkeit hinreichend entsprechen, und zwar nicht nur für die drahtlose Telegraphie über Wasser, sondern auch für die drahtlose Telegraphie über festes Land, unter anderen wenigstens für die Verhältnisse, unter denen die bekannten Versuche über gerichtete drahtlose Telegraphie von Marconi und von Fleming angestellt worden sind.

Diese Hypothese erklärt nämlich ohne weiteres den geringeren seitlichen Effekt der geknickten Antenne, und man kann mit ihrer Hilfe — wenigstens meiner Ansicht nach — auch die übrigen experimentell bestätigten Richtungserscheinungen erklären. Man braucht sich nur den geschlossenen Oszillator zu denken, der aus der Antenne, ihrem Spiegelbild und den Bahnen der zwischen dem freien Ende der Antenne und dem freien Ende ihres Spiegelbildes auftretenden Verschiebungsströme gebildet wird. Die Fernwirkung dieses geschlossenen Schwingungskreises scheint mit den experimentell an der geknickten Antenne gefundenen Ergebnissen in Einklang zu stehen[2]).

1) K. Uller, diese Zeitschr. **8**, 193, 1907.
2) A. Montel, Lumière Électrique **30**, 227, 1908.

Rom, im Januar 1907.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Januar 1909.)

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

Über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt.

Von F. Conrat.

In einer neueren Publikation „Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten“ [1]) diskutiert Herr Bose drei Typen der Volumverminderung einer anisotropen (kristallinischen) Flüssigkeit beim Übergang aus dem klaren in den trübflüssigen Zustand. Die aus der van der Waalsschen Gleichung als b bekannte Größe erfährt entweder eine sprungweise oder nur eine sehr schnelle „quasi-sprungweise“ Änderung; endlich könnte beides kombiniert auftreten, so daß der Ausdehnungskoeffizient der trüben Phase zwar wächst bei Annäherung an den Klärungspunkt, gleichwohl aber ein Sprung in der Dichte bestehen bleibt. Die ebenda von Herrn Professor Bose erwähnten [2]), auf seine freundliche Anregung hin von mir ausgeführten dilatometrischen Versuche, welche für die Existenz dieses dritten Typus zu sprechen schienen, seien im folgenden beschrieben. Sie sollten eine Fortsetzung in der Nachprüfung jener Messungen bilden, auf Grund deren Herr Schenk und seine Mitarbeiter, die Herren Eichwald und Bühner, die Unstetigkeit der inneren Reibung und Dichte kristallinischer Flüssigkeiten bei der Klärungstemperatur behauptet hatten [3]).

1. An die Kapillare l (vergl. die rein schematische Figur 1) von 0,46 mm Weite und ca. 16 cm Länge war unten das zylindrische Dilatometergefäß g von ca. 1 cm³ Inhalt, oben der Vorraum v nebst Einfülltrichter t angeschmolzen. Die Milchglasskala s aus einem Beckmannthermometer war mit Hilfe von geeignet zugerichteten Korkklammern kk und umgewickeltem Metalldraht fest mit dem Glaskörper verbunden (in der Figur Ansicht von der Seite; die g beigefügten Zeichen kommen noch später zur Sprache [1])). Zur Aufnahme dieses Dilatometers diente ein Paraffinbad, wie es von E. Bose und F. Conrat bei der Messung des Viskositätsverlaufs beim Anisaldazin verwendet und beschrieben worden ist [2]). Das schon damals benutzte Präparat, von neuem gereinigt, diente auch zu diesen Versuchen; seine Umwandlungstemperatur lag wieder bei 183,8°. Das Dilatometer stand bei t mit einer Wasserstrahlluftpumpe und einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung. Durch abwechselndes Evakuieren und Kohlensäureeinlassen wurde das im Bade eben zum Schmelzen gebrachte Anisaldazin schubweise von t aus über v und l nach g befördert. Um von hier und aus der Kapillare die letzten Gasreste auszutreiben, wurde die Temperatur etwas gesteigert. Wurde dann die Substanz, soweit sie noch v erfüllte, durch Heben über die Paraffinoberfläche zum Erstarren und der Inhalt des Dilatometergefäßes durch behutsames Heruntergehen mit der Badtemperatur zur Kontraktion gebracht, so riß sich von der in v erstarrten Masse ein Faden ab. Da dieser bei den folgenden, an verschiedenen Tagen ausgeführten Versuchsreihen jedesmal neu gebildet wurde, und sich hierbei natürlich jedesmal bei einer etwas anderen Temperatur ablöste, so fielen Ablesungen bei gleicher Temperatur im Lauf der Versuche auf verschiedene Stellen der Kapillare: eine indirekte Kontrolle für ihre Güte.

1) Diese Zeitschr. **9**, 708, 1908.
2) ebd. S. 710.
3) R. Schenk, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, 1905; E. Eichwald, Inauguraldissertation, Marburg 1905; C. Bühner, Inauguraldissertation, Marburg 1906; E. Bose u. F. Conrat, diese Zeitschr. **9**, 169, 1908.

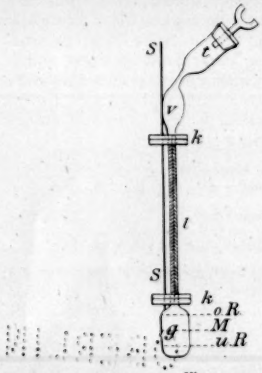


Fig. 1.

Da es sich hier nicht um die Kenntnis der absoluten Werte der Dichte handelte, sondern lediglich um deren Verlauf in der Nähe der Klärungstemperatur, so ist beim Dilatometer immer bloß der Stand der Kapillare an der Beckmannskala beobachtet und angegeben worden; dementsprechend sind die hierfür mitgeteilten Zahlen auf drei Stellen abgelesen. Das benutzte Thermometer war von kleiner Kapazität, so daß es den Änderungen der Badtemperatur schneller folgen konnte; es mußten die Bruchteile der Grade geschätzt werden.

2. Bei einem ersten Versuch (Tab. I) wurde bei möglichst konstant gehaltenen Temperaturen beobachtet; die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus 3 bis 5 Einzelablesungen. Wie weit

1) In der Skizze erscheint zwischen Skala und Kapillare ein merklicher Zwischenraum, der aber in Wirklichkeit nicht vorhanden war. Die Gelegenheit zu Parallelfehlern war daher in Wirklichkeit sehr viel kleiner, als es nach der Skizze den Anschein haben könnte.
2) l. c.

letztere unter sich übereinstimmten, was also günstigen- bzw. ungünstigenfalls unter Temperaturkonstanz zu verstehen ist, zeigen folgende Beispiele. Nach Beendigung von Beobachtung Nr. 2 der Tabelle und Übergang zu einer tieferen Temperatur wurde abgelesen:

am Thermometer:	189,2°	189,0°	189,0°	189,0°	189,0°,
am Dilatometer:	2,579	2,533	2,529	2,528	2,529.

Tabelle I.

Reihenfolge der Beobachtungen	Stand des Thermometers	Stand des Dilatometers	Bemerkungen
1	189,23	2,713	Die Substanz als klare Phase.
21	189,75	2,592	
2	189,68	2,586	
3	189,00	2,529	
4	189,35	2,556	
5	187,80	2,420	
6	184,98	2,156	
20	184,50	2,109	
7	183,72	2,034	
19	182,33	1,315	Die Substanz als trübe Phase.
8	181,98	1,252	
9	181,60	1,191	
10	180,99	1,097	
18	180,97	1,104	
11	180,25	1,002	
17	180,00	0,960	
12	179,75	0,856	
13	177,78	0,679	
16	176,80	0,562	
14	174,72	0,336	
15	173,50	0,205	

Die drei letzten Ablesungen, bei denen die Substanz die merklich konstante Temperatur des Bades hinlänglich angenommen hat, sind zu dem Mittelwert Nr. 3 vereinigt worden. War die geeignete Wärmeregulierung dagegen nicht so glücklich getroffen wie hier, so wurde es für genügend erachtet, wenn die einzelnen Ablesungen bei geringerer Übereinstimmung sich nur nicht dauernd in demselben Sinne änderten, sondern eine Umkehr der Bewegung zeigten. So basiert Nr. 19 auf den drei letzten der folgenden Ablesungen:

Am Thermometer: 182,3° 182,35 182,30 182,20
Am Dilatometer: 1,300 1,315 1,315 1,302

Der Versuch besteht aus einem Hinweg mit fallender Temperatur, bis Nr. 15, und einem Rückweg mit steigender. Hiernach sind die Ablesungen in der Kurve Fig. 2a — die Temperaturen als Abszissen, die Dilatometerablesungen als Ordinaten —, mit verschiedenen Zeichen (Hinweg Punkte, Rückweg Kreuze) eingetragen und stimmen gut zueinander. Man sieht, wie die Punkte, bei denen sich die Substanz in isotropem Zustande befindet, auf einer geraden Linie, die der anisotropen Phase entsprechenden dagegen auf einer Kurve liegen, die bei Annäherung an den Klärungspunkt steiler wird, also nach oben konkav ist (wie die geradlinige Verbindung der äußersten Punkte 15 und 19 deutlicher hervortreten läßt).

Da die Umwandlung bei 182,8° einzusetzen pflegte, liegt die höchste Temperatur, bei der die trübe Phase hier untersucht ist, noch fast $^1/_2{}^0$ unterhalb der Klärungstemperatur. Um ein Urteil über den Verlauf der Dichte beim Klärungspunkt zu ermöglichen, schien aber nicht bloß dieser Versuch, sondern das angewandte Verfahren überhaupt wenig geeignet, da man zwar leicht näher an die Klärungstemperatur herankommen könnte, als hier geschehen, aber

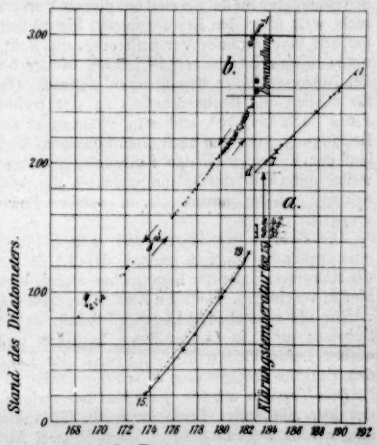


Fig. 2.

schwerlich nahe genug, um in dem noch übrigbleibenden Intervall das Vorhandensein eines steilen, aber doch stetigen Übergangs mit Sicherheit ausschließen zu können.

Mehr Erfolg schien es daher zu versprechen, wenn man die Ablesungen nicht mehr bei konstanter, sondern bei langsam in einer Richtung fortschreitender Temperatur vornahm und den Klärungspunkt von beiden Seiten her in möglichst kleinen Schritten erreichte bez. passierte. Man darf dann erwarten, das Volumen der Substanz auch wirklich einmal genau in dem Augenblick beobachten zu können, in dem die Umwandlung einsetzt, oder vermag es wenigstens in engere Grenzen einzuschließen, wie sie durch die zuletzt voraufgegangene und die unmittelbar nachfolgende Ablesung gegeben sind.

3. In dieser Weise ausgeführte Versuche führen nun zu Kurven mit einer unleugbaren

Unstetigkeit beim Klärungspunkt. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur während der Beobachtungen änderte, war dabei nicht immer die gleiche, im Durchschnitt aber $0{,}02^0$ pro Sekunde. In Fig. 2b sind die Einzelablesungen einer solchen Versuchsreihe, im ganzen 146, mit Kreuzen bzw. als Punkte eingezeichnet, je nachdem sie bei steigender bzw. sinkender Temperatur aufgenommen worden sind. Sie liegen im ersten Falle etwas tiefer, im zweiten höher, entsprechend dem Umstande, daß die Substanz im Dilatometer in der gleichmäßigen Annahme der Badtemperatur hinter dem Thermometer zurückbleibt. Die Beobachtungen begannen an der durch den gefiederten Pfeil kenntlich gemachten Stelle. Sie sind bei diesem Versuch nicht weit über den Klärungspunkt hinaus fortgeführt; eine ähnliche Versuchsreihe, die weiter unten besprochen ist, ergab jedoch wieder bei der isotropen Phase den linearen Verlauf. Dafür reichen die Beobachtungen an der trüben Phase noch bis 169^0, und man erhält außer der Bestätigung von dem nach oben konkaven Verlauf der Kurve noch den Eindruck, als wenn weiter unterhalb des Klärungspunktes die Ausdehnung wieder normal, d. h. nahezu linear erfolgt [1]).

Die beiden der klaren und trüben Phase entsprechenden Zweige reichen direkt bis an die Klärungstemperatur heran, ohne sich jedoch hier zu vereinigen. Bei allen Zwischenvoluminis, welche die entstehende Lücke ausfüllen, ist die Substanz stets in Umwandlung begriffen und enthält beide Phasen in einem nach der Lage des Punktes wechselnden Mischungsverhältnis. In dem Versuch wurden, nachdem bei steigender bzw. sinkender Temperatur die Umwandlung bereits begonnen hatte, noch je zwei Ablesungen vorgenommen; die entsprechenden Punkte sind in Fig. 2b durch den umschriebenen Kreis von allen übrigen unterschieden, bei denen die Substanz nur eine Phase enthält. Die Ablesungen wurden im allgemeinen in gleichmäßigen Intervallen von etwa 10 Sekunden ausgeführt. Der Moment, in dem gerade die Umwandlung einsetzte, wurde also nicht genau abgewartet, sondern fiel meistens zwischen zwei Ablesungen. Zwischen die entsprechenden Volumina ist dann das Volumen eingeschlossen, das die Substanz bei beginnender Klärung bzw. Trübung aufweist (vgl. die beiden horizontalen Linien in Fig. 2b).

Diejenigen Ablesungen, die in der Nähe des Durchgangs durch den Klärungspunkt liegen, sind in Tab. II zusammengestellt; ihre Numerierung ist von der ganzen Versuchsreihe hergenommen. Die Ablesungen bei der Umwandlung sind durch Umrahmung hervorgehoben. Man erhält so für die Größe des Sprunges aus Nr. 55 und 73 gewissermaßen als obere Grenze 0,51, aus Nr. 56 und 74 als untere 0,42. Diese Zahlen entsprechen einer Volumänderung, welche die Substanz erfahren würde, wenn sie als klare Phase ein Intervall von 5 bis 6^0 durchlaufen, als trübe Phase sich unterhalb der Klärungstemperatur um 2 bis 3^0 abkühlen würde.

Sobald die Umwandlung, sei es mit steigender, sei es mit sinkender Temperatur eingesetzt hatte, schlug die Flüssigkeit in der Kapillare sozusagen eine ganz andere Gangart ein als zuvor bei Anwesenheit bloß einer Phase. Dies äußerte sich anfangs drastisch genug darin, daß das Auge, an eine bestimmte Schnelligkeit der Bewegung des Fadens gewöhnt, bei eingetretener Umwandlung Mühe hatte, ihm sogleich zu folgen und ihn bei einer neu vorzunehmenden Ablesung nicht immer gleich wiederfand. Die nächsten nach beendeter Umwandlung vorgenommenen Beobachtungen Nr. 57 und 76 entsprechen dafür möglichst genau dem Augenblick, in dem die letzten Reste der einen Phase verschwanden.

Tabelle II.

Temperatur steigt			Temperatur sinkt			Differenz	
Nr.	Thermometer	Dilatometer	Nr.	Thermometer	Dilatometer		
49	182,2	2,384				0,056	Substanz trübe
50	182,2	2,405	77	182,2	2,440	0,035	
			76	182,3	2,450	0,027	
51	182,40	2,450	75↑	182,40	2,940	0,490	Substanz in Umwandlung
52	182,60	2,450	74	182,60	2,988	0,538	
53	182,65	2,470					
54	182,65	2,512	73	182,80	3,024	0,454	
55↓	182,85	2,570					
56↓	182,90	2,630	72	182,95	3,042	0,302	
						0,002	
57	182,95	3,040	71	182,95	3,060	0,020	Substanz klar
58	183,05	3,055	70	183,05	3,070	0,015	
61	183,30	3,080	69	183,30	3,130	0,050	
62	183,40	3,095	68	183,40	3,120	0,025	

Man bemerkt, wie sich aus der Tabelle des nächsten Versuchs noch deutlicher ergibt, wie das Volumen der Substanz als klare Phase nach beendeter Klärung (Nr. 57) größer ausfällt als vor beginnender Trübung (73/74), ihr Volumen als trübe Phase umgekehrt nach der Umwandlung (Nr. 76) kleiner als vor derselben (54/55). Dies rührt daher, daß der Temperaturgang bei Eintritt und während der Dauer der Umwandlung nicht sistiert wird, sondern in der einmal eingeschlagenen Richtung fortschreitet. Während sich daher die Umwandlung weiter vollzieht, werden infolge ungenügenden Wärmeaustausches bereits umgewandelte Partien sich schon merklich von der Klärungstemperatur entfernen. Bei Benutzung solcher Beobachtungen

1) Die Verschiebung der Kurve *b* gegenüber *a* hat ihren Grund in der oben erwähnten Neubildung des Fadens nach jeder Unterbrechung der Versuche.

würde daher der Sprung nur noch größer ausfallen.

In der Tabelle II stehen Beobachtungen mit gleicher Temperaturablesung auf gleicher Höhe, und die Differenz zwischen den bei entgegengesetztem Temperaturgang gefundenen Voluminis ist in der letzten Rubrik angegeben. Sie entspricht dem senkrechten Abstand, den die beiden Kurvenzüge voneinander besitzen, auf denen sich in Fig. 2b die Beobachtungen des

Tabelle III.

Temperatur sinkt			Temperatur steigt			Temperatur sinkt			Temperatur steigt			
Nr.	Thermometer	Dilatometer	Nr.	Thermometer	Dilatometer	Nr.	Thermometer	Dilatometer	Nr.	Thermometer	Dilatometer	
1	185,6	2,295										
↓									361	184,8	2,640	
21	188,06	2,932							360	184,7	2,620	
....	.....	.....							↑			
22	185,8	2,728				↓						
↓			167	183,5	2,497	168	183,4	2,495	340	183,40	2,499	
35	183,5	2,495	166	183,6	2,494	169	183,35	2,490	339	183,35	2,494	
			165	183,55	2,490				338	183,35	2,480	
36	183,5	2,487				170	183,15	2,450	337	183,25	2,480	
			164	183,5	2,475	171	183,05	2,465	336	183,2	2,470	
			163	183,6	2,460	172	183,0	2,460	335	183,2	2,466	
						173	183,0	2,450	↑			
						174	182,9	2,444				
↓						175	182,9	2,435				
44	183,0	2,430	162	183,55	2,430	176	182,8	2,432	329	183	2,430	
45	182,95	2,420	↑			177	182,75	2,420	228	183	2,420	
46	182,80	2,412				↓			327	183	2,410	
47	182,75	2,409				178	182,65	2,395	326	183	2,401	
									325	183	2,390	
			161	183,4	2,380				324	183	2,380	
						179	182,6	2,370	323	182,95	2,370	
			160	183,35	2,300	180	182,6	2,290	↑			
			159	183,3	2,230	181	182,5	$_{a}K$ 2,244				
						182	182,5	2,204	276	183	M 2,218	
			158	183,2	2,170 M	183	182,45	2,175	275	183	2,214	
						184	182,5	2,130				
						185	182,4	2,110				
						186	182,4	M 2,090				
			157	183,05	2,080				274	183	2,080	
						187	182,35	2,070				
						188	182,45	2,044				
			156	183	2,025	189	183,35	2,020	273	183	$_{a}K$ 2,025	
						190	182,35	2,005				
			155	183	1,990	191	182,38	1,990				
						192	182,4	1,985	272	182,9	1,988	
						193	182,45	1,975				
						194	182,35	1,970				
						195	182,4	1,960				
						196	182,4	1,960				
						197	182,5	1,960				
						198	182,45	1,954	271	182,8	1,955	
			154	182,9	1,948	199	182,45	1,940	270	182,8	1,928	
			153	182,9	1,920	200	182,35	1,920	269	182,8	1,910	
			152	182,8	1,900							
						201	182,35	1,898	268	182,75	1,898	
			151	182,65	1,880				267	182,65	1,880	
						202	182,25	1,870				
			150	182,55	1,860				266	182,6	1,860	
			148	182,35	1,840	203	182,2	$_{a}K$ 1,845	265	182,5	1,847	
									264	182,35	1,830	
			138	182,4	1,820							
48	182,3	1,806				204	182,1	1,815	263	182,35	1,818	
49	182,4	1,808	137	182,2	1,800	205	182,0	1,804	262	182,25	1,800	
53	182,35	1,800				206	182	1,790	261	182,2	1,790	
↓						207	181,95	1,780	260	182,2	1,780	
56	182,1	1,770				208	182,0	1,770	259	182,15	1,770	
↓			136	182,1	1,762	209	182,0	1,765	258	182,05	1,762	
73	177,95	0,740	↑			↓			↑			
						238	177,35	1,138				

völlig klar ↓

Sub-tanz in Umwandlung ↑↓

völlig trübe ↑

Hin- und Rückwegs anordnen und beträgt da, wo die Substanz in beiden Fällen die gleiche homogene Beschaffenheit hat, im Mittel 0,04.

4. Das gleiche Bild bot ein Versuch, in dem das Temperaturgebiet zwischen 174° und 183° (wieder wie in Fig. 2b mit Überspringung einzelner Intervalle) in 361 Einzelablesungen durchlaufen und dabei der Klärungspunkt viermal passiert wurde, also hier in jeder Richtung zweimal. Da die bei gleicher Temperatur und gleicher Richtung ihrer Fortschreitung gewonnenen Ablesungen eine viel bessere Übereinstimmung zeigen als diejenigen, bei welchen der Temperaturgang entgegengesetzt ist und sich in der Figur teilweise überdecken, und da sich sonst Neues nicht zeigt, möge die Zusammenstellung einer geeigneten Auswahl der Beobachtungen in Tab. III genügen. Vom ersten Durchgang durch den Klärungspunkt abgesehen[1]), wurden die Ablesungen während des ganzen Verlaufs der Umwandlung fortgesetzt. Sie sind wieder von den übrigen durch die Umrahmung kenntlich gemacht. Die einzelnen von ihnen beigefügten Buchstaben beziehen sich auf die Lage der Trennungsfläche beider Phasen im Dilatometergefäß und dienen zur ungefähren Charakterisierung des Stadiums der Umwandlung, auf dem sich die Substanz befindet. Es bedeutet: *M* Lage des gemeinsamen Meniskus auf halber Höhe, *o. R.* bez. *u. R.* seine Koinzidenz mit dem ziemlich deutlich erkennbaren Rand, bei dem sich das Dilatometergefäß oben und unten konisch verjüngte (vgl. die Skizze des Dilatometers in Fig. 1).

Um den Grad der Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Ablesungen, die den Augenblick der beginnenden oder vollendeten Umwandlung einschließen, anschaulich übersehen zu lassen, stehen in der Tabelle möglichst Beobachtungen mit gleicher Dilatometerangabe auf gleicher Höhe. Die Differenz zwischen den Voluminis der beiden Phasen bei beginnender Umwandlung bewegt sich wieder zwischen den oben gefundenen Grenzen 0,51 und 0,42. Man erhält für die obere Grenze aus Nr. 175 und 270 als größten Wert: 2,435 — 1,928 = **0,507**, für die untere Grenze aus Nr. 46 und 155 als kleinsten Wert: 2,412 — 1,990 = **0,422**. Daneben geben Nr. 45 und 154: 0,420 — 1,948 = **0,472** als kleinsten Wert für die obere, Nr. 176 und 276: 2,432 — 1,955 = **0,477** als größten Wert für die untere Grenze. Die fragliche Differenz sollte hiernach kleiner als 0,472 und größer als 0,477 sein, d. h. der Wert **0,475**, der einer Ausdehnung über 4,65° Erwärmung im isotropen Zustande entsprechen würde, hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich.

Der Grad, in dem die einzelnen so gewonnenen Zahlen voneinander abweichen, ist eine Folge des stellenweise zu großen Abstandes zwischen den beiden Ablesungen, die den Moment beginnender Umwandlung in sich einschließen, wie beim zweiten Durchgang zwischen Nr. 154 und 155. Berücksichtigt man hier die Temperaturablesung, so erkennt man, daß jener Moment näher an 154 mit 182,9° als an 155 mit 183° liegen muß, wenn nicht gar ein Beobachtungsfehler vorliegt und die Klärung schon vorher begonnen hat. Deshalb sind in der Tat Werte, die mehr nach den größten gefundenen als nach den kleinsten Werten zu liegen, wahrscheinlicher. In Fig. 2a sind von dem Punkte *d* ab, in dem das der klaren Phase angehörende lineare Stück die Ordinate über der Klärungstemperatur schneidet ($v = 1{,}94$), die Werte 0,42, 0,47 und 0,51 abwärts abgetragen. Sie zeigen, in welcher Gegend das ansteigende, der trüben Phase angehörende Kurvenstück die Ordinate über dem Klärungspunkt schneiden müßte, wenn wir den bei veränderlicher Temperatur erhaltenen Sprung auf die Verhältnisse bei konstanter Temperatur übertragen wollen.

Indessen muß die Frage nach dem Verhalten der Dichte beim Klärungspunkte selbst doch noch offen bleiben. Die Versuche machen zwar das Vorhandensein einer wirklichen Unstetigkeit äußerst wahrscheinlich, würden es aber nur dann streng beweisen, wenn die Substanz während der Volumablesungen überall genau gleiche Dichte besäße, d. h. an allen Stellen genau dieselbe Temperatur angenommen hätte. Dies kann man aber gerade bei dem fortschreitenden Temperaturgang während der Beobachtungen nicht vorauszusetzen.

Dagegen zeigt der Verlauf der Kurve in der Umgebung des Klärungspunktes normales Verhalten der isotropen Modifikation, dagegen beschleunigte Volumzunahme der anisotropen bei Annäherung an die Klärung, sodaß nur Fall *c* oder allenfalls *b*, jedenfalls aber nicht Fall *a* der drei von Bose (l. c.) diskutierten Möglichkeiten in Frage kommt.

Es sei mir zum Schluß gestattet, Herrn Prof. Bose für die freundliche Anregung zu diesen Messungen meinen besten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 29. Januar 1909.)

1) Hier ereignete sich auch das oben erwähnte Aus-dem-Auge-verlieren des Fadens. Dafür ist wieder in Nr. 48 möglichst genau der Augenblick der vollendeten Umwandlung abgewartet worden.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen gasförmigen Systemen.

Von Hans Goldschmidt.

Die nachfolgenden Zeilen stellen ein kurzes Autoreferat über meine Inaugural-Dissertation

(Breslau, 1907) dar. Einzelheiten geben sie nicht, vielmehr sei gestattet, in betreff dieser auf den Originaltext der Dissertation zu verweisen.

Ziel der Arbeit war, eine Hypothese zu suchen, die gestattet, formelmäßig anzugeben, in welcher Weise die Geschwindigkeit chemischer Prozesse (in homogener gasförmiger Phase) von der Temperatur abhängt[1]). Bekanntlich sind die Beziehungen, welche wir für diese Abhängigkeit bereits besitzen, rein empirischer Natur, der zusammenfassende Ausdruck großer Versuchsreihen. Demgemäß auch nicht völlig einheitlich, sondern variierend mit der Verschiedenheit der Medien, dem Temperaturbereich der Messungen, dem mehr oder minder vollkommenen Ausschluß der bei Gasreaktionen oft entscheidenden Wandwirkung und endlich der thermodynamischen Charakteristik der beteiligten Stoffe. Immerhin aber lassen sich alle diese Beziehungen in eine — allerdings etwas komplizierte — Rahmenformel vereinigen, welche auch den Forderungen der Thermodynamik, soweit diese überhaupt hier Eindeutiges aussagen kann, genügt[2]). Diese Formel lautet:

$$ln\, k = -\frac{A}{T} + B ln\, T + CT + D + \varphi(T). \quad (1)$$

Hierin bedeuten A, B, C, D Konstanten, k die chemische Geschwindigkeit für die Konzentrationen 1 der an der Reaktion beteiligten Stoffe, T die absolute Temperatur und $\varphi(T)$ eine an sich beliebige Temperaturfunktion, die aber für je zwei zu einem Gleichgewicht führende inverse Reaktionen stets den gleichen Wert annehmen muß.

Wird in Gl. (1) $\varphi(T) = 0$ gesetzt, so erhalten wir einen viergliederigen Ausdruck, den M. Bodenstein[3]) mit großem Erfolge auf die Zersetzungs- bezw. Bildungsgeschwindigkeit gasförmigen Jodwasserstoffes angewandt hat. Setzen wir weiterhin $B = 0$, so erhalten wir die Vant' Hoffsche Formel[4]), für $\varphi(T) = A = B = 0$ entsteht die Formel von Berthelot[5]) — neuerdings von Nernst und Jellinek[6]) innerhalb eines weiten und hochgelegenen Temperaturbereiches beim Stickoxyd verifiziert — und wird endlich $\varphi(T) = B = C = 0$, so gelangen wir zur Formel von Arrhenius[7]), welche wohl die meisten und erfolgreichsten Anwendungen[1]) erfahren hat. Sie lautet:

$$ln\, k = -\frac{A}{T} + \text{const.} \quad (2)$$

A ist seinem Betrage nach stets positiv, dem ausnahmslosen Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei wachsender Temperatur entsprechend.

Soweit die Empirie. — Theoretisch läßt sich ohne weiteres der enorme Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur (meist ca. 10 Proz. pro Grad, oft auch darüber) vom Standpunkt der Kinetik aus nicht voraussehen. Denn die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekeln wächst nur proportional $\sqrt{T}$, was bei 300° abs. nur ca. $^1/_6$ Proz. pro Grad Temperaturerhöhung ausmacht. Nernst[2]) nimmt deshalb — auch mit Rücksicht auf die aperiodische Einstellung chemischer Gleichgewichte — die Existenz eines besonderen, stets sehr beträchtlichen chemischen Widerstandes an, so daß in Analogie zum Ohmschen Gesetz die Beziehung gilt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}.$$

Da sich jedoch die Gesetze, denen der „chemische Widerstand" gehorcht, bislang nicht haben ermitteln lassen[3]), so würde die Einführung dieses Begriffes für unser Problem bloß eine Substitution der Unbekannten bedeuten.

Im Gegensatz zu Nernst nimmt Arrhenius[4]) an, daß überhaupt nicht alle Moleküle reagieren. Nur eine Anzahl besonderer, „aktiver" Molekeln setzt sich um; die übrigen sind an der Reaktion direkt nicht beteiligt. Die „aktiven" entstehen aus den gewöhnlichen Molekeln unter Wärmebindung. Dementsprechend wächst nach dem Le Chatelierschen Prinzip ihre Konzentration mit steigender Temperatur und mit dieser wiederum nach Guldberg und Waage die Geschwindigkeit der Reaktion. — Mit der Arrheniusschen Annahme im Prinzip gleich sind die Hypothesen von Euler[5]) und Kullgren[6]), welche die reaktionsfähigen Partikeln mit den Ionen der Substanz identifizieren. Das gemeinsame Charakteristikon dieser Überlegungen ist die Zurückführung der Geschwindigkeitsänderung auf eine Gleichgewichtsverschiebung. Es ist aber dabei zu bedenken, daß es sich streng genommen hier nicht um ein Gleichgewicht[7]) handelt, sondern um einen stationären Zustand, bedingt durch

1) Es sei erlaubt zu betonen, daß ich die Resultate dieser Arbeit als völlig provisorisch betrachte, da sie unter starkem Schematisieren in Ansatz und Rechnung gewonnen sind. Sie stimmen indes für eine „erste Annäherung" mit Erfahrung und Thermodynamik gut überein, und deshalb glaube ich, sie auch an dieser Stelle kurz mitteilen zu dürfen.

2) Van t' Hoff, Vorlesungen I. S. 229; F. Auerbach, Z. f. Elektroch. **11**, 297; M. Bodenstein, Z. f. phys. Chemie **29**, 147.

3) Z. f. phys. Chemie **29**, 295.

4) Van t' Hoff, l. c., S. 229.

5) Annales de chimie et de physique **1882**, 110.

6) Z. f. anorgan. Chemie **49**, 265.

7) Z. f. phys. Chemie **4**, 331.

1) Warder, Ber. **14**, 1365; Hood, Phil. Mag. **20**, 1885; Urech, Ber. **16**, 765; Spohr, Z. f. phys. Chemie **3**, 473; Van t' Hoff, Études p. 114; A. A. Noyes und R. S. Wason, Z. f. phys. Chemie **22**, 210.

2) W. Nernst, Theoret. Chemie, IV. Aufl., S. 656.

3) Vgl. zu dieser Hypothese auch: E. Brunner, Z. f. phys. Chemie **55**, 635.

4) Z. f. phys. Chemie **4**, 231; **28**, 317.

5) Ebenda **36**, 641; **47**, 353; ferner Ber. **33**, 3202.

6) Ebenda **43**, 701; **51**, 108.

7) Gebildet durch 2 gleich schnelle inverse Reaktionen.

die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Molekeln und die Geschwindigkeit ihres Verbrauchs durch die Reaktion mit anderen oder durch Umwandlung. Ist die Gesamtgeschwindigkeit des Vorgangs endlich, so muß auch zu mindest die Bildungs- oder die Verbrauchsgeschwindigkeit der aktiven Moleküle endlich sein. In welcher Weise nun diese beiden Größen mit der Temperatur sich ändern, bleibt unentschieden. Sie von vornherein als unabhängig von der Temperatur zu betrachten, ist wohl nur unter Annahme ganz spezieller thermodynamischer Voraussetzungen möglich. Die Frage nach der funktionellen Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur erscheint also auch hier nicht völlig gelöst, sondern vielmehr nur um einen Schritt zurückgeschoben.

Von großer prinzipieller Wichtigkeit ist jedoch der Arrheniussche Gedanke, die Molekeln in aktive und nichtaktive einzuteilen, sie also in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit zu differentiieren. Beschränken wir uns der Übersichtlichkeit halber im folgenden auf den denkbar einfachsten Fall eines chemischen Vorgangs: auf eine beiderseitig monomolekulare Gasreaktion[1]), so ist in der Tat schon die Existenz eines Gleichgewichtes bei endlichem Konzentrationsverhältnis ohne die Arrheniussche Annahme vom kinetischen Standpunkte aus kaum verständlich. Denn hätten die Variabeln, welche die chemische Stabilität einer Molekel bedingen, für alle Moleküle unseres Gases den gleichen Wert, so könnten entweder nur alle oder keines beständig sein. Die Gleichgewichtskonstante wäre 0 oder ∞. Außer dieser räumlichen Verschiedenheit der Stabilitätsvariabeln von Teilchen zu Teilchen müssen wir indes auch noch eine zeitliche Variation derselben für jede Molekel im einzelnen annehmen, wollen wir endliche Reaktionsgeschwindigkeiten erklären[2]) und die Guldberg-Waagesche Vorstellung des beweglichen Gleichgewichts beibehalten. Wir werden so zur Betrachtung von Verhältnissen geführt, welche uns von der kinetischen Gastheorie her vertraut sind. Denn hier fordert ja das Maxwellsche Gesetz steten Austausch und Wechsel der Translationsenergie von Molekül zu Molekül, wie von Zeitteilchen zu Zeitteilchen. Es scheint deshalb kaum allzu gewagt, anzunehmen, daß nur Molekeln mit bestimmten, vielleicht extremen Werten der Translationsgeschwindigkeit reagieren, „aktiv" sind im Sinne von Arrhenius.

Bevor wir diese Annahme näher präzisieren, sei bemerkt, daß der hier skizzierte Gedankengang keineswegs neu ist. Vielmehr findet sich derselbe bereits in Lothar Meyers „Modernen Theorien der Chemie"[1]), allerdings bloß aphoristisch und ohne quantitative Folgerungen. Ferner hat ihn Herr G. Jäger[2]) in einer äußerst interessanten Abhandlung zur Berechnung des $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2$-Gleichgewichtes benutzt. Eine Anwendung auf das Gebiet der Reaktionskinetik liegt indes meines Wissens bis jetzt nicht vor und mag deshalb in den folgenden Zeilen skizziert werden.

Wir stellen folgendes Postulat auf: Von sämtlichen Molekülen unseres Gases werden nur jene reagieren (bezw. in die isomere Konfiguration umklappen), für welche die Geschwindigkeit ihrer Schwerpunktsbewegung einen von dem wahrscheinlichsten Werte (a) abweichenden Betrag (v) erreicht oder übersteigt. Und zwar muß, wie man sofort sieht, wegen des ausnahmslosen Anwachsens der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur v stets größer sein als a, um so größer (im allgemeinen), je träger und je temperaturempfindlicher die Reaktion ist[3]).

Die Anzahl der reaktionsfähigen Molekeln, also der Teilchen mit der Geschwindigkeit v und darüber, ergibt sich nun leicht aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Nach diesem ist bekanntlich für ein ruhendes, äußeren Kräften nicht unterworfenes, ideales Gas die Anzahl (dn) jener Molekeln, deren Schwerpunktsgeschwindigkeiten zwischen den Grenzen v und $v + dv$ liegen

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \frac{v^3}{a^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}} \cdot dv, \qquad (3)$$

wo N die Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle bedeutet. Da wir nun die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen v und ∞ suchen, brauchen wir Gl. (3) bloß zwischen diesen Grenzen zu integrieren. Diese Integration ist zwar direkt nicht durchzuführen, leicht aber mittels eines Näherungsverfahrens (Einschluß zwischen zwei benachbarte integrable Funktionen: $\frac{v}{a^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}$, $\frac{v^3}{a^4} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}$ und Mittelbil-

1) Also etwa Autoracemisierung einer optisch-aktiven gasförmigen Substanz, oder stereomere Umlagerung in einem Gase.

2) Denn sonst würden bei dem vorbezeichneten chemischen Prozesse einfach jene Molekeln, deren Stabilitätsvariabeln irgendwelche bestimmte Werte besitzen, in die isomere Form umschnappen, die Reaktion fände also außerordentlich rasch in einem statischen Gleichgewicht ihr Ende.

1) Seite 416 ff. — Zitat der betreffenden Stelle in der Jägerschen Arbeit enthalten.

2) Wiener Ber. 100, II, 1182 (1891). — Die Jägerschen Annahmen sind den hier gemachten recht ähnlich; dennoch lassen sie sich zur Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes nicht verwerten. So ergeben sie z. B. für die Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_4 eine Abnahme mit steigender Temperatur.

3) Siehe auch Gl. (4).

dung). Wir erhalten so

$$[n]_v^{\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \frac{1}{a} \cdot \sqrt{v^2 + a^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}. \quad (4)$$

Wir dürfen aber nun nicht etwa ohne weiteres n der Reaktionsgeschwindigkeit proportional setzen. Es kommen hier vielmehr analog wie bei der Arrheniusschen Hypothese zwei weitere Faktoren in Betracht: 1. die Nachlieferungsgeschwindigkeit der verbrauchten reaktionsfähigen Molekeln, d. i. die Einstellungsgeschwindigkeit des Maxwellschen Verteilungszustandes; 2. die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion (das „Umklappen") jedes einzelnen aktiven Moleküls erfolgt. Über den Betrag von 2. läßt sich keinerlei Aussage machen, und von der Geschwindigkeit 1. wissen wir nur, daß sie ungeheuer groß ist[1]).

Da es sich aber für uns nicht um Absolutwerte chemischer Geschwindigkeiten handelt, sondern um deren Abhängigkeit von der Temperatur, so kommt es hier auch nicht auf die Beträge von 1. und 2. an, sondern vielmehr darauf, ob jene beiden Größen Temperaturfunktionen sind oder nicht.

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Maxwellschen Verteilungszustandes nimmt mit der „Stoßzahl" und somit mit der Wurzel der absoluten Temperatur zu. Dieser Einfluß würde nur eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. $^1/_6$ Proz. pro Grad bewirken (siehe oben) und kann deshalb hier unberücksichtigt bleiben[2]). Die Geschwindigkeit aber, mit welcher die einzelnen reaktionsfähigen Molekeln in ihre isomere Konfiguration umklappen, kann notwendigerweise nur von Variablen abhängen, die diesen einzelnen Molekülen zugehören. — Temperatur aber ist ein Mittelwert, der Mittelwert der lebendigen Kräfte aller Molekeln im betrachteten System; also vom Standpunkt der besonders schnellen, mithin extrem „hochtemperierten" reagierenden Teilchen aus gesehen, die Temperatur der anderen. Man erkennt somit, daß (in diesem Sinne wenigstens) die Geschwindigkeit der Umwandlung (des Umklappens) von der Temperatur nicht abhängen kann.

Nunmehr können wir zu Gl. (4) zurückkehren und die Geschwindigkeit des Umsatzes $\left[-\frac{da}{dt}\right]$ in jedem Augenblick der Anzahl der reaktionsfähigen Partikeln proportional setzen, also $-\frac{da}{dt} = k \cdot a = p \cdot n$; oder infolge der Proportionalität zwischen der jeweils vorhandenen Menge (a) und der Molekelzahl (N):

$$k = p' \cdot \frac{1}{a} \cdot \sqrt{v^2 + a^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}.$$

Ersetzen wir nun mittels der bekannten gaskinetischen Beziehung[1])

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = \frac{Nm\,a^2}{2} = RT \quad (5)$$

a durch die abs. Temperatur und bilden gleichzeitig das Verhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ (für zwei verschiedene Temperaturen), so erhalten wir

$$ln\frac{k_2}{k_1} = A\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\} + \frac{1}{2} ln \frac{T_2 + A}{T_1 + A} - \frac{1}{2} ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (6)$$

worin $A = \frac{Nm}{2R} v^2$ ist.

Vergleichen wir nun Gl. (6) mit der entsprechenden Form der Arrheniusschen Geschwindigkeitsgleichung[2])

$$ln\frac{k_2}{k_1} = A\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\}, \quad (7)$$

so unterscheiden sich die rechten Seiten dieser beiden Ausdrücke durch die zwei logarithmischen Glieder in Gl. (6), während Term 1 in beiden Formeln identisch ist.

Die Arrheniussche Gleichung ist indes eine empirische Formel, der zusammenfassende Ausdruck von Versuchsergebnissen innerhalb der Fehlergrenzen dieser Versuche. Da nun, wie eine kleine Überschlagsrechnung ergibt, die beiden logarithmischen Glieder in Gl. (6) unter normalen Temperaturverhältnissen ca. 1,6 Proz. bezw. $^1/_2$ $^0/_{00}$ vom Werte des ersten Ausdruckes ausmachen[3]), so können wir wohl sagen, daß

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **57**, 784, 1896; L. Natanson, Wied. Ann. **34**, 970, 1888; Tait, Transaction of the Royal Soc. of Edinburgh **33**, 82, 1886.

2) Die Berücksichtigung dieses Einflusses würde übrigens die zahlenmäßige Übereinstimmung der Resultate nur verbessern.

1) z. B. G. Jäger, Fortschritte der kinet. Gastheorie, S. 7 (Braunschweig 1906).

2) Vgl. Formel (2).

3) Berechnet unter der Voraussetzung, daß bei Zimmertemperatur $\frac{k_{T+10}}{k_T} \geq 2$ ist, was für die weitaus überwiegende Anzahl der daraufhin untersuchten Reaktionen zutrifft. Für $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 1{,}5$ verdoppelt sich der Fehler. Für Werte nahe an 1, also für sehr temperaturunempfindliche Reaktionen, ergibt sich starke Diskrepanz zwischen (6) und (7). Gasreaktionen dieser Art, die mit Sicherheit in homogener Phase verlaufen, sind aber meines Wissens nicht genügend untersucht, um einen Vergleich beider Formeln zu ermöglichen. — Ebenso ergeben sich starke Abweichungen bei sehr tiefen Temperaturen. Auch hier ist das Versuchsmaterial spärlich.

Aus der oben erwähnten Gleichung $A = \frac{Nm}{2R} v^2$ ergibt sich durch Umformung $\left[\frac{Nmv^2}{3} = RT_v = \frac{2}{3} AR\right]$ leicht A als das $\frac{3}{2}$fache der „Reaktionstemperatur" T_v. Für normale Reaktionen $\left[\frac{k_{T+10}}{k_T} = 3\right]$ würde sie ca. 5300° betragen, bei temperaturempfindlicheren Prozessen entsprechend mehr

die eingangs gemachte Voraussetzung uns mit befriedigender Annäherung zur Arrheniusschen Geschwindigkeitsgleichung geführt hat.

Die Anwendung unserer Hypothese auf bimolekulare Reaktionen bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Man kann nunmehr, um das gaskinetisch erhaltene Resultat mit den Forderungen der Thermodynamik zu vergleichen, die vorhin abgeleitete Gleichung [1])

$$ln\,k = -\frac{A}{T} + ln\left\{p' \cdot \sqrt{A+T}\right\} - \frac{1}{2}\,ln\,T$$

für 2 inverse Reaktionen anschreiben, differentiieren und die erhaltenen Ausdrücke voneinander subtrahieren. Betrachtet man hierbei die Größe $ln\sqrt{A+T}$, welche sich unter normalen Bedingungen, z. B. beim Fortschreiten von 0 auf 300° C, nur um weniger als $^1/_2$ Proz. ändert, als konstant, so gelangt man auf diesem Wege leicht zu einer der Reaktionsisochore ganz analog gebauten Beziehung. Daß $ln\sqrt{A+T}$ nur praktisch, nicht mathematisch konstant ist, daß also die gaskinetisch abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung den Forderungen der Thermodynamik nicht strenge genügt, läßt sich wohl einerseits auf die nur näherungsweise durchgeführte Integration des Maxwellschen Verteilungsgesetzes zurückführen, andererseits aber auch darauf, daß das Maxwellsche Gesetz an sich in einem reagierenden Gase, das den hier gemachten Voraussetzungen entspricht, nur angenähert erfüllt sein kann.

Die hier mitgeteilten Beziehungen lassen sich übrigens auch aus der Annahme entwickeln, daß nicht die Translationsgeschwindigkeit eines Moleküls, sondern dessen innere Energie (Rotation, Atomschwingungen) einen bestimmten Wert erreichen muß, damit die Molekel zu einer „reaktionsfähigen" werde. Allerdings läßt sich die Rechnung in der hier skizzierten Form nur für den Fall durchführen, daß sich die spez. Wärme des Gases mit der Temperatur nicht ändert. Man macht hier natürlich implizite die Voraussetzung, daß das Maxwellsche Gesetz auch für die inneren Bewegungsinhalte der Gasmolekeln Gültigkeit hat, eine Annahme, die sicherlich nur in erster Annäherung zutrifft [2]).

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. A. Ladenburg für das stete Wohlwollen und Interesse zu danken, welches er mir während meiner Studienzeit entgegengebracht hat. Ebenso sage ich den Herren Prof. Dr. G. Jäger-Wien, Dr. K. Schäfer und Dr. O. Sackur in Breslau für die freundliche Erteilung manchen fördernden Ratschlags auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Bemerkung in der Korrektur: Vor wenigen Tagen wurde mir durch ein Separatum eine Arbeit von Herrn F. Krüger: „Zur Kinetik des Dissoziationsgleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit" bekannt, die im Dezemberheft der Göttinger Nachrichten erschienen ist und ebenfalls die Frage nach der Temperaturabhängigkeit chemischer Geschwindigkeiten vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus behandelt. Auf die in dieser Abhandlung enthaltene Kritik meiner Dissertation kann ich an dieser Stelle leider nicht eingehen.

(Eingegangen 23. Januar 1909.)

(Chemilumineszenz?). Über denselben Begriff, auch zahlenmäßig von gleicher Größenordnung, aus den Daten eines Gleichgewichts ermittelt, vgl. G. Jäger, Wien. Ber. **100**, II, 1182.

1) Identisch mit der Gleichung $k = p' \cdot \frac{1}{a} \cdot \sqrt{v^2 + a^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}$ auf S. 209.

2) Vgl. hierzu O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase, II. Aufl., Mathem. Zusätze, S. 50.

Die spezifischen Wärmen von Lösungen. I.

Von Hermann Schlesinger [1]).

Die Entwickelung der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Probleme zeigt je länger je mehr die Wichtigkeit einer genauen Kenntnis der spezifischen Wärmen. Dieses Bedürfnis wurde neuerdings von Nernst [2]) in einer Arbeit ins Licht gestellt, in welcher gezeigt worden ist, daß es notwendig ist, die spezifischen Wärmen von Stoffen nicht nur für eine, sondern für eine Reihe verschiedener Temperaturen zu ermitteln.

Es ist tatsächlich wichtiger, Daten zu besitzen, die sich auf die Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur beziehen, als vereinzelte, sehr genaue Bestimmungen dieser Größen zu haben; bis auf etwa 2 Proz. zuverlässige Werte werden den Bedürfnissen wohl fast stets genügen. Die für diese Bestimmungen bisher benutzten Methoden sind meistens beschwerlich und lassen sich auf sehr hohe oder sehr niedrige Temperaturen nur unbequem anwenden; außerdem stellen die bisher gewonnenen Ergebnisse meistens mittlere Werte dar, welche nur mit weiter Annäherung für die wahren spezifischen Wärmen gehalten werden können. Es wurde daher, auf Anregung von Professor Nernst, unternommen, eine Methode auszuarbeiten, mit deren Hilfe die wahren spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten für irgendeinen Punkt zwischen der Gefrier- und Siedetemperatur leicht gemessen werden könnten.

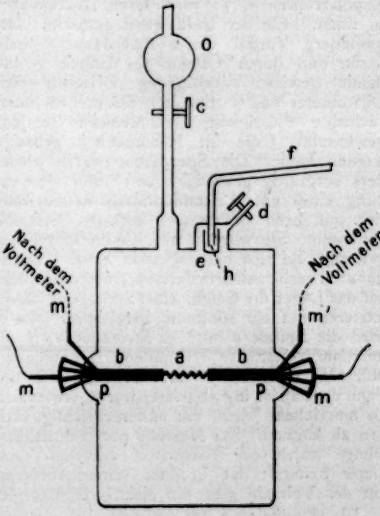
1) Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

2) Über die Berechnung von chemischen Gleichgewichten. Göttinger Nachrichten, 1906.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die endgültig gewählte Methode auseinander zu setzen; in einer zweiten Mitteilung sollen dann einige theoretische Betrachtungen und Rechnungen mitgeteilt werden.

I. Die Versuchsmethode.

Das der neuen Methode zugrunde liegende Prinzip ist die Benutzung der Volumänderung einer Flüssigkeit als Maß ihrer Temperaturänderung. Die Flüssigkeit, deren spezifische Wärme bestimmt werden soll, wird in einen Apparat eingeführt, der im wesentlichen aus einem Dilatometer besteht, in dessen Mitte eine Spirale aus feinem Platindraht angebracht ist; läßt man durch die Spirale von bekanntem Widerstand eine gemessene Menge von Elektrizität durchgehen, so kann die an die Flüssigkeit abgegebene Wärmemenge bestimmt werden; indem man die Ausdehnung der Flüssigkeit mißt, kann aus dem Ausdehnungskoeffizienten derselben die Temperaturänderung berechnet werden; aus diesen Daten ergibt sich sofort die spezifische Wärme. Bei diesem Verfahren machen wir drei Annahmen, nämlich: daß während der Temperaturänderung die spezifische Wärme der Flüssigkeit konstant bleibt; daß die Volumenänderung der Temperaturänderung proportional ist, und daß die gesamte Wärme von der Flüssigkeit absorbiert wird. Daß die erste und die zweite dieser Annahmen zulässig sind, wird, sobald die Bedingungen, unter welchen die Versuche stattfinden, bekannt sind, klar: in allen Fällen ist die Temperaturänderung gering (weniger als 1^0 für 10 cc Flüssigkeit) und innerhalb dieser Grenze ist eine praktische Unveränderlichkeit der spezifischen Wärme sowohl als des Ausdehnungskoeffizienten gesichert. Die dritte Annahme erfordert eine eingehendere Betrachtung. Außer der Flüssigkeit wird die Drahtspirale erwärmt, und es ist ferner die Möglichkeit vorhanden, daß etwas Wärme von den Wänden des Gefäßes absorbiert werde. Im Vergleich zu der spezifischen Wärme der meisten Stoffe, welche dem Versuche unterzogen wurden, ist jedoch diejenige des Platins so klein und die Spirale hat ein so geringes Gewicht, daß der betreffende Wärmeverlust gewöhnlich vernachlässigt werden kann; in außergewöhnlichen Fällen ist es leicht, eine kleine Korrektion einzuführen. In der Absorption von Wärme durch die Gefäßwände liegt die einzige Schwierigkeit der Methode. Um diese Absorption zu vermeiden, wurde die Heizspirale in der Mitte des Apparates (s. Figur) aus Draht gefertigt, dessen Durchmesser höchstens halb so groß wie der der Zuleitungsdrähte war. Auf diese Weise wird praktisch die ganze Wärme in der Mitte des Apparats entwickelt. Es wird ferner der benutzte Strom so schwach gehalten, daß, wenigstens während einer gewissen Zeit, keine Wärme die Wände erreichen kann; die Erfüllung dieser Bedingung läßt sich aus der Bewegung der Flüssigkeit in der Kapillarröhre (Figur *f*) beurteilen. — Im günstigen Falle rückt, während der Strom durchgeht, der Meniskus stetig vor; wird der Strom unterbrochen, so darf der Meniskus noch für einen Augenblick weiter vorrücken oder auf einmal stehen bleiben; er darf aber niemals zurückgehen; dieses letztere ist ein Zeichen, daß Wärme auf die Gefäßwände übergegangen ist und daß eine Abkühlung der Flüssigkeit eintritt (auf Grund der vorhin erörterten Annahme, daß sämtliche Schichten der Flüssigkeit, wenn auch während eines Augenblicks, in verschiedenem Maße erwärmt, jedoch denselben Ausdehnungskoeffizienten besitzen, das heißt, daß es keinen Unterschied macht, ob 5 g der Flüssigkeit um einen Grad oder 1 g um fünf Grade erwärmt werden). Bei den nachfolgenden Versuchen wurden die Verhältnisse so gewählt, daß der Meniskus ebenso lange Zeit nach dem Steigen stehen blieb, als er gebraucht hatte, um seinen höchsten Stand zu erreichen.



Wir wollen die Gestalt des verwendeten Dilatometers kurz besprechen, welche die Figur schematisch darstellt: (*a*) ist die Platinspirale; *b* ist der dickere durch die Gefäßwand führende

Draht[1]). Der bequemeren Füllung wegen, werden zwei Sperrhähne c und d hinzugefügt; sie sind von großer Wichtigkeit, weil bei den weiten Temperaturgrenzen fortwährend verschiedene Flüssigkeitsmengen gebraucht werden. Die Methode, die Sperrhähne sowie das Quecksilbermanometer $e f$ anzubringen, hat sich als sehr befriedigend erwiesen, und mag auch bei gewöhnlicher Dilatometerarbeit sich als vorteilhaft erweisen. e ist ein kleiner an der Manometer-Kapillarröhre f befestigter und mit ihr durch die kleine Öffnung h in Verbindung stehender Becher; er dient als Behälter für die Manometerflüssigkeit. Das Ganze (Becher e und Kapillarröhren d, f) wird durch Anschmelzen zu einem Teile der Gefäßwand gemacht. Der besondere Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß durch Öffnen des Hahnes c und damit bewirkte Verbindung zwischen dem Dilatometer und o (Behälter für die zu untersuchende Flüssigkeit) der Meniskus in jede gewünschte Lage im Manometer f gebracht werden kann. Die Sperrhähne waren besonders sorgfältig geschliffen und unter Verwendung eines guten Schmiermittels konnte man sich auf ihren vollkommen dichten Verschluß verlassen. Sie wurden aus Kapillarröhren angefertigt, da sich herausgestellt hatte, daß die dadurch herbeigeführte Verminderung des Drucks auf das Lager die Gefahr einer Sprengung dieses letzteren auf ein Minimum herabsetzte. In m wird die Spirale o mit der Stromquelle, in m' mit dem Voltameter verbunden. Die Potentialdifferenz, wenn sie bei m oder, wie es in der Figur der Fall ist, in p abgelesen wurde, erwies sich als hinreichend klein, um unberücksichtigt bleiben zu können. Zur Messung der Elektrizitätsmenge wurde ein Wasserstoff-Sauerstoff-Voltameter benutzt; das Produkt seiner Ablesung mit der Voltzahl gibt die elektrische Energie.

Die Handhabung des Apparats ist sehr einfach. Vermittelst der Sperrhähne wurde die Flüssigkeit (nachdem sie auf gewöhnlichem Wege von Gasen befreit worden war) in den Apparat eingeführt. Da die beiden Sperrhähne die bequeme Beseitigung aller Luftblasen ermöglichen, hatte man bei der vollständigen Füllung keine Schwierigkeit. Während der ganze Apparat die Temperatur des Bades, in welches er gestellt wird, annimmt, bleibt Hahn c offen, um die Ausdehnung oder die Zusammenziehung der Flüssigkeit zu gestatten; da auf diese Weise der Apparat mit einem Überschuß an Flüssigkeit stets in Verbindung bleibt, erfordert eine Zusammenziehung keine Wiederfüllung. Das Quecksilber[1]) in e wirkt als Ventil, um das Herausfließen der Flüssigkeit aus der Manometerröhre f zu verhindern. Nachdem die Temperatur innerhalb und außerhalb des Apparats dieselbe geworden ist, wird das Quecksilber durch Blasen in o in die Röhre f getrieben und c wird geschlossen. Die Versuche beginnen, sobald der Meniskus vollkommen unbeweglich geworden ist. Die unveränderliche Lage des Quecksilbers wird nur dann erreicht, wenn die Temperatur des Bades vollkommen konstant ist. Braucht man einen kleinen Apparat, so haben selbstverständlich die Temperaturveränderungen einen geringeren Einfluß; andererseits, je kleiner der Apparat, um so größer ist die Gefahr, daß Wärme an die Gefäßwände abgegeben werde. Als günstige Bedingung hat sich die Verwendung eines Apparates von 400—600 ccm Inhalt und eines Bades, dessen Temperatur während wenigstens 15 Minuten vor dem Beginne der Messungen bis auf $0{,}001^0$ konstant bleibt, herausgestellt.

Die eigentlichen Messungen sind auch einfachster Art. Durch die Spirale wird ein Strom gesendet; die Spannung, die Lageveränderung des Quecksilbers in dem Manometer und das im Voltameter während des Durchgangs des Stromes entwickelte Gasvolumen werden abgelesen. Bezeichnen V die Spannung, R das im Voltameter entwickelte, auf 0^0 und 760 mm reduzierte Gasvolumen und ΔQ die an die Flüssigkeit abgegebene Wärmemenge in Kalorien, so ist:

$$\Delta Q = \frac{R \cdot V \cdot 0{,}239}{0{,}1740}, \qquad (1)$$

wobei 0,239 der Verwandlungsfaktor der Joules in Kalorien, und 0,1740 die in einer Amperesekunde entwickelte Gasmenge ist.

Ist Δv[2]) die bekannte Volumenänderung in ccm von einem Gramm der Versuchsflüssigkeit für eine Temperaturänderung von 10^0, r der innere Radius des Manometers in cm und h die Veränderung der Lage des Meniskus im Manometer in cm, so ist die durch die Wärmemenge ΔQ herbeigeführte Temperaturänderung ΔT:

1) Da dicker Draht und Glas zusammengeschmolzen großen Temperaturunterschieden nicht gut widerstehen, hat man, wie in der Figur angedeutet wird, eine große Anzahl dünner Drähte gebraucht.

1) Werden Stoffe, welche das Quecksilber angreifen, untersucht, und die Flüssigkeit selbst als Manometerflüssigkeit verwendet, so muß die Manometerröhre durch einen Sperrhahn geschlossen werden, damit eine konstante Temperatur erreicht wird.

2) Δv kann aus den bekannten Ausdehnungskoeffizienten oder den Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Wo man über diese Werte nicht verfügt, kann der Apparat selbst zu ihrer Bestimmung benutzt werden. In den hier vorgelegten Fällen waren die Werte der Ausdehnungskoeffizienten bekannt, und bei jeder Temperatur, bei welcher die Messungen für c gemacht wurden, war der Wert Δv derjenige, der die Volumenänderung ausdrückte, für eine Temperaturänderung von fünf Graden unter bis fünf Grad über der Versuchstemperatur.

$$\Delta T = \frac{3{,}1416 \cdot 10 \cdot h \cdot r^2}{\Delta v}, \qquad (2)$$

die spezifische Wärme für ein Gramm der Flüssigkeit ist dann:

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \qquad (3)$$

Es leuchtet sofort ein, daß, weil ΔT für die ganze Flüssigkeit nur ein kleiner Teil von einem Grade ist, der sich für c ergebende Wert tatsächlich eine wahre spezifische Wärme ist. Es ist auch klar, daß die Genauigkeit der Bestimmungen weder von der Temperatur, solange dieselbe konstant erhalten werden kann, noch von dem besonderen Wert von c abhängt.

In dem folgenden Abschnitt sollen einige der Bestimmungen, die ausgeführt worden sind, dargelegt und erörtert werden.

II. Die Ergebnisse der Versuche.

Bevor wir auf eine Diskussion der experimentellen Daten eingehen, stellen wir fest, daß eine Genauigkeit von nicht mehr als etwa 1 Proz. erstrebt wurde. Für das Bad wurde ein kleiner Metalleimer gebraucht und die Temperatur wurde mit Hilfe eines einfachen Quecksilber-Thermoregulators geregelt. Hätte man einen größeren, bei einer bis auf $0{,}001^0$ konstanten Temperatur sorgfältig erhaltenen Thermostat benutzt, würden zweifellos bessere Ergebnisse erzielt worden sein. Das wird durch die Tatsache nachgewiesen, daß bei 0^0, wo der höchste Grad von Unveränderlichkeit erreicht wurde, sich bei weitem die beste Übereinstimmung ergab. Die für die Bestimmungen gewählten und im vorliegenden Abschnitt besprochenen Stoffe waren 5 proz., 65 proz., 85 proz. Schwefelsäure und Pentan. Diese Beispiele sind besonders lehrreich, weil jedes derselben einen Typus der Stoffe vertritt, auf welche diese Methode anwendbar ist; die am meisten verdünnte Säure ist ein guter Leiter und liefert den Beweis, daß ein zur Erzeugung einer meßbaren Ausdehnung hinreichend starker Strom ohne Gefahr von Elektrolyse angewendet werden kann; die am meisten konzentrierte Säure ist ein sehr visköser Stoff, der chemisch so aktiv ist, daß weder Schmieröl für die Sperrhähne noch Quecksilber für das Manometer verwendet werden konnten. Pentan gibt ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode bei sehr niedrigen Temperaturen. Die dritte Säure wird eingeführt, weil sie bei der späteren nachfolgenden theoretischen Erörterung von Interesse ist. Neben der Erwähnung der in jedem der vorgeführten Fälle erforderlichen besonderen Vorsichtsmaßregeln enthält der vorliegende Abschnitt drei Tabellen, die die ausführlichen Messungen für eine bestimmte Temperatur geben, und einige andere Tabellen, in welchen die Durchschnittszahlen von je einer Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt sind. Einzelheiten für die Gesamtheit der Werte aufzunehmen, schien, da die zu diesem Zweck gewählten drei Werte die Genauigkeit und die Ergebnisse deutlich zeigen, unnötig.

Besprechen wir in erster Linie die 5 proz. Säure. Hier ist die Frage der Elektrolyse die interessanteste. Man fand, daß bei Benutzung eines Stromes von weniger als 1 Volt und ungefähr 5,5 Ampere eine meßbare Ausdehnung ohne Gasentwickelung auf der Spirale erhalten wurde. So lange als die Elektrolyse beseitigt bleibt, d. h. so lange als die Produkte der Elektrolyse in Lösung bleiben, macht es keinen merklichen Unterschied, ob der Strom durch die Spirale oder zum kleinen Teil durch die Flüssigkeit fließt. Es wurde jedoch, nachdem der Apparat während einer längeren Zeit benutzt worden war, gefunden, daß die Spirale mit Gasen gesättigt war und daß dann zuverlässige Resultate nicht erhalten werden konnten. Diese Schwierigkeit läßt sich leicht vermeiden, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig von der Flüssigkeit im Apparat entfernt und den über der Flüssigkeit bleibenden Luftraum mit Hilfe einer Wasserpumpe leert. Das Gas tritt dann schnell aus dem Drahte heraus und es kann der Apparat in befriedigender Weise wieder gebraucht werden. — Weiter unten folgen die vollständigen Versuchsergebnisse für die Bestimmung der spezifischen Wärme der 5 proz. Schwefelsäure bei 40^0 (enthalten in Tabelle I) und die Tabelle II, in welcher die Durchschnittswerte derselben Bestimmung für 0^0, 16^0, 25^0, 35^0, 40^0 und 60^0 zusammengestellt sind.

Die Daten, aus welchen Δv in Formel (2) bestimmt wurden, sind die Dichtigkeitstafeln von Domke und Bein[1]). Da dieselben für die Methode von keiner wesentlichen Bedeutung sind, werden sie hier nicht angeführt. Kolonne 1 in nachstehender Tabelle gibt das nicht korrigierte Gasvolumen R [Gleichung (1)]; die zweite Kolonne enthält die Lageveränderung des Quecksilber-Meniskus im Manometer [der hier mit λ anstatt h in Gleichung (2) bezeichnete Wert ist in Millimetern ausgedrückt]; Kolonne 3 gibt die Voltzahl V, Kolonne 4 die für Temperatur und Dampfspannung des Wassers über 10 Proz. $NaOH$[2]) korrigierte Barometerhöhe P; Kolonne 5 gibt die Temperatur im Voltameter. Die sechste Kolonne enthält den aus den Gleichungen (1), (2), (3) berechneten Wert der spezifischen Wärme; zu dieser Berechnung ist, neben den vorerwähnten Daten und denjenigen der Tafeln von Domke

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 124.

2) Diese Dampfspannung wird abgezogen, weil 10 Proz. $NaOH$ in dem Voltameter, über welchem das Gas sich sammelte, verwendet wurde.

und Bein, nur die Kenntnis des inneren Radius des Manometers erforderlich; bei den Versuchen mit den Schwefelsäuren betrug dieser Radius 0,0372 cm [1]). Die Zeit, während welcher der Strom durch die Spirale floß, war bei den sämtlichen Versuchen ungefähr 10 Stunden.

Tabelle I.

Spezifische Wärme der normalen (ca. 5 proz.) Schwefelsäure bei 40°.

Nr.	1	2	3	4	5	6
	R	λ	V	P	T	Spez. Wärme C
1	9,70	10,05	0,70	732	24°	0,848
2	10,10	11,00	0,70	732	24°	0,850
3	9 71	9,95	0,70	734	25°	0,862
4	9,70	10,00	0,70	734	25°	0,858
5	9,58	9,45	0,70	734	25°	0,882
6	9,60	9,75	0,70	734	25°	0,869
7	9,98	9,65	0,67	734	25°	0,872
8	10,40	10,25	0,70	732	24°	0,892
					Mittelwert:	0,867

Diese Reihe wurde gewählt, weil sie eine der mittelmäßigeren Gruppen von Bestimmungen darstellt. Die größte Abweichung vom Mittelwert ist ungefähr 3 Proz., aber die zu hohen Werte werden durch die zu niedrigen recht gut ausgeglichen.

Die nachfolgende Tabelle II gibt ähnliche, bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Mittelwerte; in Kolonne 1 sind die Temperaturen, in Kolonne 2 die Mittelwerte der spezifischen Wärme eingetragen.

Tabelle II.

Spezifische Wärme der normalen Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

T	Spez. Wärme
0°	1,000
16°	0,959 [2])
25°	0,894
30°	0,849
35°	0,845
40°	0,867
60°	0,954

Die folgenden Tabellen III und IV gelten für 85 proz. Schwefelsäure und entsprechen den Tabellen I und II. Für die ausführliche Darstellung wurde die Versuchsreihe für die Temperatur 0° gewählt, weil sie zeigt, wieviel besser die Ergebnisse da sind, wo die Temperatur konstanter ist [1]). In diesem Fall wurde für die Sperrhähne kein Schmiermittel gebraucht; nichtsdestoweniger waren sie dicht; die große Viskosität der Säure führte ohne Zweifel hier günstigere Bedingungen herbei. Trotzdem die Flüssigkeit so dick war, konnte sie als Manometerflüssigkeit benutzt werden; Quecksilber war, da die Säure es angreift, nicht zu verwenden. Während der Apparat erwärmt wurde, und so oft Sperrhahn c geöffnet war, wurde am äußeren Ende des Manometers, um das Herausfließen der Schwefelsäure aus demselben zu verhindern, ein einen Glasstab enthaltender Gummischlauch befestigt. Das Manometer und der Behälter o waren beide gegen die Feuchtigkeit der Luft vermittelst Phosphorpentoxyds geschützt.

Die Werte für die Ausdehnung sind denselben Tafeln, wie vorher, entnommen. Es entsprechen die Kolonnen in Tabelle III denjenigen der Tabelle I und in Tabelle IV denjenigen der Tabelle II.

Tabelle III.

Spezifische Wärme der 85 proz. Schwefelsäure bei 0°.

Nr.	1	2	3	4	5	6
	R	λ	V	T	P	Spez. Wärme C
1	12,30	20,40	0,66	24°	736	0,392
2	10,60	18,20	0,68	24°	736	0,390
3	10,22	22,10	0,68	24°	736	0,384
4	10,37	18,10	0,68	24°	736	0,385
					Mittelwert:	0,388

Im vorliegenden Falle beträgt die größte Abweichung vom Mittel ca. 1 Proz. In Tabelle IV haben wir die Reihe der Mittelwerte für verschiedene Temperaturen.

Tabelle IV.

Spezifische Wärme der 85 proz. Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen. T.

T	Spez. Wärme
0°	0,388
35°	0,394
50°	0,398
70°	0,406

Nachstehende Tabelle V gibt die für 65 proz. Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Mittelwerte, welche für die theoretische Diskussion von Bedeutung sind.

1) Dieser Radius wurde bestimmt, indem man den mit Wasser gefüllten Apparat durch eine bestimmte Erhöhung der Temperatur des Bades erwärmte und die dadurch herbeigeführte Ausdehnung im Manometer maß. Aus dem bekannten Ausdehnungskoeffizienten des Wassers ergab sich die Berechnung des Radius; nach Anbringung der erforderlichen Korrektion für die Volumenänderung des Apparates ergab sich als Mittel von drei Bestimmungen 0,0374 cm. Ähnliche Versuche wurden gemacht, während der Apparat 5 proz. und 65 proz. Schwefelsäure enthielt; die sich aus denselben ergebenden Mittelwerte waren 0,0370 und 0,0372. Siehe auch S. 215.

2) Aus Marignac, Liebigs Annalen, Suppl. 8. Die Übereinstimmung ist, da der Wert in die Kurve paßt, gut.

1) Siehe S. 213.

Tabelle V.

Temperatur	Spez. Wärme
0°	0,467
25°	0,461
30°	0,445
35°	0,443
55°	0,434
70°	0,458

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Versuche mit Pentan bei 0° und bei —78°. Das verwendete Pentan war das von Kahlbaum als „Thermometer-Pentan" verkaufte. Es ist nicht vollkommen rein, der Prozentgehalt der darin vorkommenden fremden Stoffe ist indessen so gering, daß sie auf den Wert der spezifischen Wärme keinen bemerkenswerten Einfluß haben. Es wurde benutzt, weil sein Ausdehnungskoeffizient innerhalb eines weiten Temperaturbereichs sorgfältig untersucht worden ist; die Daten für diesen Wert sind Rothe[1]) entnommen worden. Bei 0° wurde ein gewöhnliches Eisbad verwendet und diente Quecksilber als Manometer-Flüssigkeit. Bei —78° war der Thermostat ein Dewar-Gefäß (10 × 20 cm) und bestand die Kältemischung aus Äther und festem Kohlendioxyd; in diesem Falle bildete Pentan selbst die Manometer-Flüssigkeit und es mußte, um die Temperaturänderung der infolge der Ausdehnung in die Manometerreihe eingeführten neuen Flüssigkeit zu berücksichtigen, eine Korrektion, die bei Benutzung von Quecksilber vernachlässigt werden kann, angebracht werden. Bezeichnet V_{T_1} das Volumen eines Gramms Pentan bei der Temperatur des Manometers und V_T das Volumen desselben Pentangewichts bei der Temperatur —78°, so ist die an λ (Lageveränderung des Meniskus) anzubringende Korrektion $\lambda \left\{\frac{V_T}{V_{T_1}}\right\}$.

Ebenfalls wichtig ist der für den inneren Radius der Manometerröhre zu nehmende Wert. Wie vorher erwähnt worden ist (siehe S. 214, Anm. 1), hatte man aus der Ausdehnung von wässerigen Lösungen für diesen Radius den Wert 0,0372 cm erhalten. Für dieselbe Röhre ergab eine Reihe von Kalibrierungen mit Quecksilber einen Radius von 0,0324 cm. Bekanntlich füllt trockenes Quecksilber eine Röhre von kleinem Radius nicht vollständig aus — und die Differenz läßt sich durch die Annahme leicht erklären, daß, wenn Quecksilber sich in Berührung mit einer Flüssigkeit wie Wasser befindet, diese letztere zwischen das Glas und das Quecksilber eindringt, so daß die Manometerröhre vollständig ausgefüllt wird. Wurde Pentan benutzt, um den Radius aus der Ausdehnung abzuleiten, so ergab sich der zweite Wert, d. h. Pentan füllt den lichten Manometerraum nicht aus; 0,0324 cm ist daher der bei der Berechnung der folgenden Tabellen verwendete Wert. Zur ausführlichen Darstellung sind die für die Temperatur —78° erhaltenen Resultate gewählt worden, weil sie die Übereinstimmung zeigen, die bei niedrigen Temperaturen erreichbar ist.

Tabelle VI.

Spezifische Wärme des Pentans bei —78°.

Nr.	R	λ	V	P	T	Spez. Wärme C
1	2,35	14,00	0,37	732	25°	0,481
2	8,30	44,00	0,32	732	25°	0,467
3	7,90	41,00	0,32	732	25°	0,477
4	8,22	42,80	0,32	732	25°	0,474
5	8,00	40,90	0,32	732	25°	0,482
					Mittelwert:	0,476

Der Wert des zur Korrektion von λ benutzten Verhältnisses von V_T zu V_{T_1} ist:

$$\frac{V_T}{V_{T_1}} = \frac{0,89747}{1,04228}\ ^{1}).$$

Weiter unten wird das Ergebnis für die Temperatur 0° gegeben.

Tabelle VII.

Spezifische Wärme des Pentans für zwei Temperaturen.

Temperatur	Spezifische Wärme	Molekulare Wärme
0°	0,512	36,8
—78°	0,476	34,3

Die vorstehenden Messungen sind bereits vor etwa zwei Jahren ausgeführt; ihre Veröffentlichung hat sich aus äußeren Gründen verzögert.

1) Über die Herstellung und den Gebrauch des Pentanthermometers. Zeitschr. für Instrumentenkunde 1904, Heft 2.

1) Aus Rothes Werten für die Ausdehnungskoeffizienten genommen.

(Eingegangen 12. Februar 1909.)

BESPRECHUNGEN.

G. Kümmel, Photochemie. (Aus Natur und Geisteswelt. 227. Bändchen.) 8. 102 S. mit 23 Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. Gebunden M. 1.25

Dieses neue Bändchen aus der wohlfeilen und ausgezeichneten Teubnerschen Sammlung bietet eine vortreffliche, im besten Sinne populäre Darstellung der Photochemie, deren Verständnis durch einige gute Abbildungen wesentlich erleichtert wird. Das Werkchen füllt eine Lücke im Gebiet der physikalisch-chemischen Literatur aus, da es bis jetzt noch keine kurze,

moderne Zusammenfassung der Photochemie gab und die jetzt erscheinende umfangreiche Schaumsche Photochemie und Photographie bei J. A. Barth, Leipzig nur an einen ausschließlich wissenschaftlichen Leserkreis sich wendet. Sowohl die physikalisch-chemischen Grundlagen der Photochemie als auch die Photographie in natürlichen Farben, werden leicht faßlich besprochen. Das äußerst wohlfeile Büchlein kann jedermann zur Anschaffung wärmstens empfohlen werden. K. Jellinek.

Berichtigung.

In dem Vortrage Minkowski, Raum und Zeit, diese Zeitschr., 10, 109, 1909. 5. Zeile der 2. Spalte ist statt

$$mc^2\,dt\,d\tau = mc^2\sqrt{1-\frac{c^2}{v^2}}$$

zu lesen:

$$mc^2\,dt\,d\tau = mc^2\Big/\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}.$$

Tagesereignisse.

Ein Radiologisches Institut in Heidelberg.

Von P. Lenard[1].

Es ist kürzlich[2] der Wunsch und das Bedürfnis behandelt worden, in Deutschland eine besondere Forschungsstätte für diejenigen neueren Zweige der Physik zu haben, welche man unter dem Namen der Radiologie zusammenzufassen sich gewöhnt hat. Der Name ist von den unsichtbaren Strahlungen genommen, zuerst den Kathodenstrahlen, deren Studium den Ansatzpunkt bildete für die Entwicklung dieser ganzen, heute großen Gebiete, wohin jetzt auch die von Röntgen, Becquerel entdeckten Strahlungen, aber auch die schon älter bekannten unsichtbaren Lichtarten Ultrarot und Ultraviolett gehören. Die Entstehungsarten, die gegenseitigen Verwandlungen aller dieser Strahlungen, ihr Verhältnis zur Materie: Radioaktivität, Phosphoreszenz, lichtelektrische Wirkung u. a. bilden Untersuchungsobjekte von solcher Ergiebigkeit, daß ihr wirklicher Umfang noch gar nicht erkennbar ist; fast täglich bringt ihre Bearbeitung weitere neue Probleme, die mit Aussicht auf Erfolg angreifbar sind. In der Tat verdienen diese Zweige besondere Pflege. Ihr Einfluß auf die Naturerkenntnis — z. B. die Kenntnis von der Konstitution der Materie — ist bereits groß geworden, sie haben auch schon unmittelbare, wertvolle praktische Bedeutung erlangt — z. B. in der Medizin — und sie versprechen auf absehbare Zeit noch weiter unverminderte Fruchtbarkeit. Sie bedürfen aber besonderer Veranstaltungen zu ihrer Pflege, denn es wird dazu ein ungewöhnlicher Aufwand an materiellen Hilfsmitteln gebraucht, Apparate, die, durch die schnellen Fortschritte in fortwährender Verbesserung begriffen, auch fortlaufende Kosten verursachen, teuere Chemikalien, darunter das Radium, welche bei ihrem Studium teilweise aufgebraucht werden. Daher die Notwendigkeit, diesen neuen Zweigen der Naturforschung besondere, gut dotierte Institute zu widmen. Wirklich ist auch die Gründung von „Radiuminstituten" oder „Radiologischen Instituten" in Wien, London — soviel bekannt mit guter finanzieller Unterlage — ins Werk gesetzt, in Berlin — wie es scheint — wenigstens ins Auge gefaßt worden[3].

Durch Verknüpfung besonders günstiger Umstände wird es nun möglich sein, in Heidelberg ein solches Institut bereits zu Ostern 1909 zu eröffnen und somit den Gedanken schneller zu verwirklichen, als man vielleicht glaubte hoffen zu dürfen. Eine Stiftung ist dem zu Hilfe gekommen. Der Senat der Universität und das Großherzoglich Badische Ministerium haben in weiser Fürsorge das ihrige getan. Dadurch gewinnt das Heidelberger Institut einen Vorsprung gegenüber den in London und Wien geplanten Instituten und wird, soviel mir bekannt, das erste dieser Art sein, das wirklich ins Leben tritt und mit der Arbeit beginnen kann.

Das Institut wird unter der gleichen Direktion stehen wie das Physikalische Institut der Universität[1]) und wird auch in demselben Gebäude sich befinden, damit Austausch und Ergänzung der Hilfsmittel und Zusammenwirken des gesamten Personals zu günstigster Ausnutzung aller vorhandenen Mittel ermöglicht werde.

Die Aufgabe des Instituts soll neben der wissenschaftlichen Forschung auch spezielle Lehrbetätigung auf den genannten Gebieten sein. Es wird außerdem in einer technischen Abteilung auch der Anschluß an die praktischen Bedürfnisse, namentlich die der Medizin, gepflegt werden. Die klinischen Studien mit dem Zwecke, die Radiologie in größerem Umfange als bisher am Krankenbette zu verwerten, werden in den Anstalten der Herren Czerny und Krehl vorgenommen werden. Die enge Fühlung dieser bekannten Ärzte mit dem Direktor des Physikalischen Instituts bürgt für die naturwissenschaftliche Grundlage dieser Studien.

Die durch die Stiftung gesicherte Ausstattung des Instituts mit Apparaten soll das Beste bieten, was jetzt die Wissenschaft anzugeben und die Technik auszuführen imstande ist[2]). Zu möglichst weitgehender Verwertung dieser Mittel sollen neben honorierten, bewährten Mitarbeitern und Assistenten auch volontäre Hilfskräfte aufgenommen werden. Alle Befähigten, welche Raum finden und an den Arbeiten des Instituts nach einheitlichem Plane sich beteiligen wollen, sollen willkommen sein.

Das Institut wird zunächst in provisorischer Weise, jedoch bereits mit zirka 300 Quadratmeter Bodenfläche, im Friedrichsbau der Universität eröffnet werden. Später soll es in erweiterten Räumen und mit der Möglichkeit zukünftiger noch weiterer Entwicklung in einem besonderen Flügel eines Neubaues des Physikalischen Instituts der Universität untergebracht werden.

1) Sonderabdruck aus „Deutsche Revue", März 1909, Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart.

2) Deutsche Revue, Januar 1909.

3) Daß ein „Institut für physikalische Forschung" (dessen Zwecke, wenigstens in der Gegenwart, vielfach mit den hier berührten hätten zusammenfallen müssen) für Berlin von Exzellenz Althoff noch in der letzten Zeit seiner amtlichen Tätigkeit geplant wurde, ist dem Verfasser von dem Verstorbenen selbst bekannt.

1) Gegenwärtiger Direktor ist der Verfasser.

2) Günstig erscheint es weiter, daß aus der benachbarten Stadt Kreuznach die dort aus den Quellsedimenten hergestellten Radiumpräparate für die klinischen Studien zur Verfügung gestellt werden, und daß außerdem die städtische Salinenverwaltung der Theodorshalle dortselbst ausnahmsweise und kostenlos noch weitere Fraktionierungen zur Herstellung eines konzentrierteren Präparates dortigen Ursprungs für die wissenschaftlichen Zwecke des Instituts übernehmen will.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Wolfgang Vogt für darstellende Geometrie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Kiel Dr. Hermann Kobold zum ord. Professor für Astronomie an der Universität Berlin, Dr. Viktor Franz Heß zum Honorardozenten für experimentelle medizinische Physik an der Tierärztlichen Hochschule in Wien.

Gestorben: Der a. o. Professor für Physik an der Universität Berlin Dr. Emil Aschkinaß.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Have
others
vols